GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

VOLUME LV

ROMA
VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

ANNO LV. GENNAIO 1925 Fasc. I.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitale all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Bonino G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso (7) (18-XII 924).
Bonino G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso (8) (18-XII-924).
Calcagni G. L. — Bicromati di metalli tri- ed esavalenti. (21-I-925).
Canneri G. — Sui molibdovanadati. (2) (14-I-925).
Castoro N. — Contributo allo studio del γ-galattano contenuto nei semi di cicer arietinum e alla costituzione molecolare di esso. (4-I-925).
Castoro N. — Intorno alla costituzione del lupeosio. (12-I-925).
Fernandes L. — Sull'isomorfismo del solfato di zirconio col solfato del cerio tetravalente. (1-XII-924).
Giua Michele. — Miscugli di esplosivi nitrati - Risposta a due chimici del Bureau of Mines di Pittsburgh. (20 I-925).
Korczynski A. e Kierzek L. — Sui catalizzatori per la sintesi degli indoli secondo Fischer. (7-I-925).
Vecchiotti L. e Capodacqua A. — Sopra una reazione fra la fenilidrazina e l'acetato mercurico (2 XII-924).
Vecchiotti L. e Michetti A. — Azione dell'acetato mercurico sulla o-cloroanilina. (17-XII-924).

FERNANDES L. — **Sulla separazione del torio dallo zirconio e dalle terre rare trivalenti.**

In precedenti note fu esposto [1] un metoto di frazionamento delle terre rare, basato sulla cristallizzazione frazionata dei solfati doppi col tallio. Nel presente lavoro ho esteso le ricerche alla separazione delle terre tetravalenti e in particolar modo del torio dallo zirconio e dalle terre ceriche.

In primo luogo ho preparato i solfati doppi del torio e dello zirconio col tallio, poi ho determinato le curve di solubilità di questi allo scopo di trovare le migliori condizioni in cui il frazionamento si deve condurre.

Solfati doppi di torio e tallio.

Lasciando raffreddare una soluzione concentrata di solfato di torio in presenza di una quantità abbondante di solfato di tallio si separano dei bellissimi cristalli esagonali della seguente composizione: $2Th(SO_4)_2.7Tl_2SO_4$.

Questo composto presenta un campo di esistenza molto vasto e si forma sia cristallizzando lentamente a freddo la soluzione dei due solfati, sia svaporando a bagno maria e poi lasciando raffreddare. Se si raggiunge la temperatura di ebollizione si separano dei ciuffetti di solfato di torio che per raffreddamento si ridisciolgono.

L'analisi fu eseguita precipitando l'idrato di torio con ammoniaca e poi dosando il tallio in soluzione come ioduro. In un altro campione a parte fu determinata la percentuale di SO_4. Anche alla calcinazione risultò esente di acqua di cristallizzazione.

		Th	Tl	SO_4
	trov. %:	10,6;	65,4;	24,0.
per $2Th(SO_4)_2 7Tl_2SO_4$	calc. :	10,2;	65,1;	24,2.

Se nella soluzione è presente una quantità molto piccola di solfato di tallio, svaporando a piccolo calore si separano dei cristalli minuti aventi una composizione diversa dal sale descritto precedentemente. La formula di questo sale è la seguente: $Th(SO_4)_2.Tl_2SO_4.1H_2O$.

La stabilità di questo composto, a differenza del precedente, è molto piccola, svaporando la sua soluzione a temperatura non sufficen-

[1] *Rolla, Cuttica, Fernandes*, questa Gazzetta, 54, 617 (1924); *Fernandes*, questa Gazzetta, **54**, 623 (1924).

temente piccola si separa del solfato di torio e poi cristallizza il sale sopra citato

	trov. %:	Th 23,4;	Tl 41.1;	SO_4 28,5;	H_2O 7,3.
per $Th(SO_4)_2.Tl_2SO_4.4H_2O$	calc. :	23,2;	40,8;	28,8;	7.2

Solfati doppi di zirconio e tallio.

Il solfato di zirconio, a differenza del solfato di torio, dà un numero rilevante di solfati e solfati basici doppi col tallio. Io ho studiato soltanto i sali neutri, essendo questi sali, che si separano da una soluzione solforica, soluzione in cui si agisce per la separazione degli elementi in parola.

Ho preparato i composti in due maniere: cristallizzandoli per evaporazione a caldo e successivo raffreddamento, da una soluzione fortemente solforica o per la lenta evaporazione a pressione ridotta, su acido solforico da una soluzione debolmente acida.

Nel primo caso sono riuscito a separare due composti:

1) $Zr(SO_4)_2.2Tl_2SO_4.4H_2O$ 2) $2Zr(SO_4)_2.Tl_2SO_4.8H_2O$

A freddo invece per lenta evaporazione del solvente si è separato prima un composto analogo a quello di torio:

3) $2Zr(SO_4)_2.7Tl_2SO_4$

e poi il composto 1) ma molto meglio cristallizzato e costituito di magnifiche rosette.

(I)	trov. %:	Zr 6,35	Tl 59,6	SO_4 28,5	H_2O 5.
per $Zr(SO_4)_2 2Tl_2SO_4 4H_2O$	calc. :	6,65	59,9	28,5	5.
(II)	trov. %:	Zr 14,6	Tl 34,1	SO_4 39,4	H_2O 11,5.
per $2Zr(SO_4)_2 Tl_2SO_4 8H_2O$	calc :	14,8	33,7	39,6	11,9.
(III)	trov. %:	Zr 4,31	Tl 69,1	SO_4 25,5.	
per $2Zr(SO_4)_2 7Tl_2SO_4$	calc. :	4,39	69,7	25,8.	

Come già ho avuto accasione di dire, allo scopo di studiare le condizioni migliori, in cui devesi effettuare la separazione dei vari elementi ho determinato le curve di solubilità dei vari composti che hanno luogo in soluzione acida e in presenza di un eccesso di solfato di tallio.

Per il torio mi sono servito del composto $2Th(SO_4)_2.7Tl_2SO_4$.

Per lo zirconio invece desiderando la solubilità dei vari composti mi sono servito di una soluzione di solfato di zirconio in presenza di un eccesso di solfato di tallio, in soluzione di acido solforico al 20 %.

Tale soluzione satura a 100° fu introdotta nelle bottiglie del termostato e poi alle varie temperature fu determinata la percentuale di ZrO_2 nella soluzione stessa.

Per il cerio riporto la curva del composto $Ce_2(SO_4)_3.3Tl2SO_4.H_2O$ già pubblicata in una precedente nota.

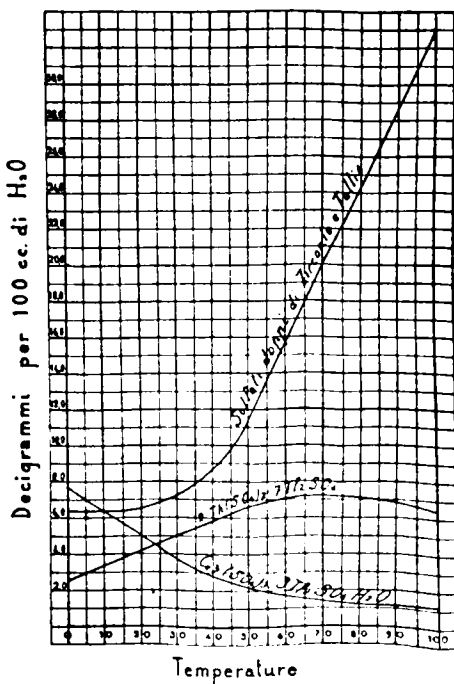
I valori qui sotto riportati e quelli descritti sulle ascisse del diagramma sono espressi in decigrammi di biossido (CeO_2—ThO—ZrO_2) per 100 cc. di acqua.

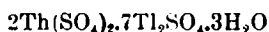
Solubilità del composto di torio.

Temper.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
dg.ThO_2	2,8	3,4	4,15	5,0	5,84	6,58	6,96	7.14	7,12	6,9	6,30

Solubilità dei composti di zirconio.

Temper.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
dg.ZrO_3	0,2	6,2	6,5	7,2	8,5	11,5	15,7	20,2	24,5	28,8	32

La curva del composto di torio è ascendente, e presenta alla temperatura di circa 70° un massimo. Ho separato allora i cristalli e la

soluzione rimasti nella bottiglia del termostato. I cristalli presentavano una forma cristallina diversa da quelli di partenza e per svaporamento della soluzione ho ottenuto un composto triidrato di formula:

$$2Th(SO_4)_2.7Tl_2SO_4.3H_2O$$

Il tratto di curva compreso fra le temperature di 70 e 100° spetta quindi alla solubilità di questo composto.

Dalle curve sopra riportate risulta come, a temperatura sufficientemente elevata la differenza di solubilità fra i diversi composti sia molto grande.

In base a questi risultati il metodo che ho seguito, e che credo opportuno proporre è il seguente:

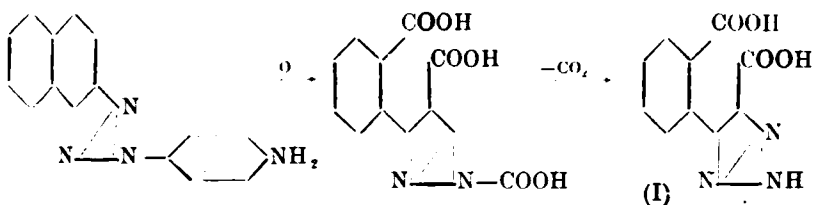
Si precipita con ammoniaca la miscela degli idrati, si lava ripetutamente con acqua bollente e si scioglie poi raffreddando in acido solforico diluito si agita e si filtra; la soluzione si addiziona quindi con un eccesso di solfato di tallio. Precipita in questo modo quasi la totalità delle terre ceriche. Si filtra e la soluzione si scalda a bagno maria in modo da svaporare più di un terzo del solvente, si filtra in modo da separare le ultime traccie di terre trivalenti e per raffreddamento della soluzione si ottiene la prima frazione contenente il torio allo stato di purezza assoluta. La soluzione si svapora di nuovo sino ad arrivare all'acido solforico quasi concentrato separando le varie frazioni di torio che si separano. La soluzione fortemente solforica si porta all'ebollizione; si separano cosi le ultime traccie di torio sotto forma di solfato normale. Si filtra allora attravervo a dell'amianto o ad un crogiolo di terra porosa. Per raffreddamento della soluzione si separano i composti dello zirconio.

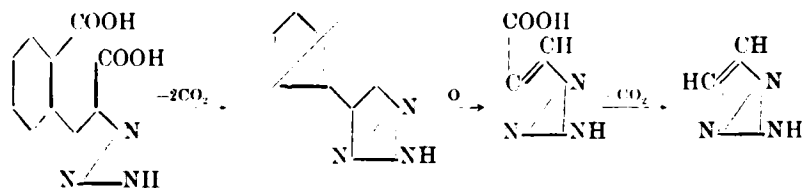
Il peso atomico e gli spettri di arco dei due elementi hanno dimostrato la purezza assoluta di questi.

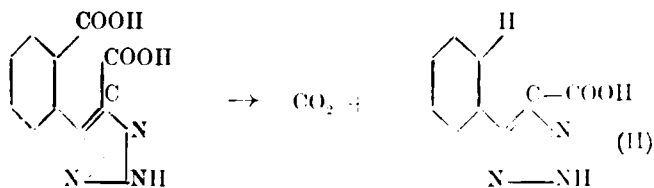
Firenze. — Lab. di chim. inorg. e chim. fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Luglio 1924.

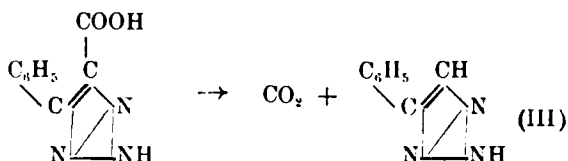
CHARRIER O. e GALLOTTI M. — Demolizione del nucleo α,β-nafto-1,2,3-triazolico.

Ossidando con permanganato potassico in soluzione alcalina il 2-N-p-aminofenil-α,β naftotriazolo e il suo acetilderivato abbiamo ottenuto la eliminazione di due dei tre gruppi fenilici che il sistema triciclico ortocondensato contiene. Il fenile, in cui si trova l'aminogruppo viene completamente eliminato come si poteva prevedere, mentre l'altro benzogruppo si apre formando due carbossili:

COOH COOH N N—N—NH_2 O → COOH N—N—COOH $-CO_2$ → COOH COOH N (I) N—NH

Si ottiene così da entrambi i composti, con miglior rendimento però dall'acetilaminoderivato, l'acido 4-O-carbossil-tenil-5-carbossil-1,2,3-triazolico, che rappresenta un altro corpo intermedio pel passaggio al triazolo fondamentale:

COOH COOH N N—NH $-2CO_2$ → N N—NH O → COOH CH C N N—NH $-CO_2$ → CH HC N N—NH

Infatti abbiamo potuto giungere per azione del calore su questo acido ad un acido monocarbossilico molto probabilmente formatosi secondo l'equazione seguente:

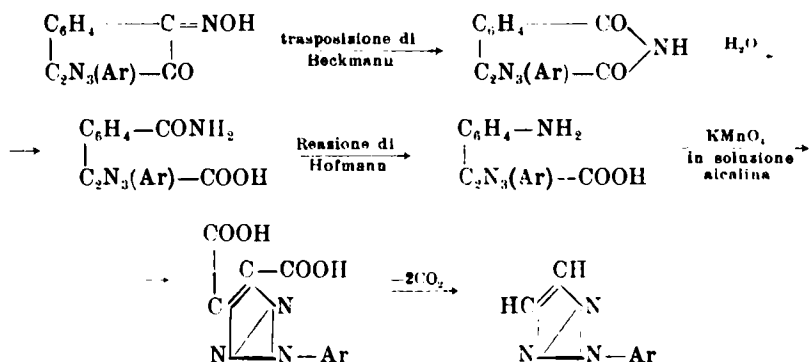
COOH COOH C N N—NH → CO_2 + H C—COOH N N—NH (II)

ed identico a quello che Oliveri-Mandalà ([1]) ottenne per azione della soluzione eterea di acido azotidrico sull'acido fenilpropiolico, il quale riscaldato al disopra del suo punto di fusione sviluppa come l'acido di Oliveri-Mandalà, anidride carbonica trasformandosi nel C-fenil-1,2,3 triazolo, ottenuto appunto per la prima volta dal detto chimico per azione del calore sull'acido C-fenil-1,2,3-triazolcarbossilico:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{—}C{=}C(COOH)\text{—}N{=}N\text{—}NH \text{ (anello)} \end{array} \rightarrow CO_2 + C_6H_5\text{—}C{=}CH\text{—}N{=}N\text{—}NH \text{ (anello)} \qquad \text{(III)}$$

La prima demolizione del nucleo triciclico α,β-nafto-1,2-3-triazolico analogo del sistema triciclico ortocondensato fenantrenico venne effettuata in vari modi con formazione dell'acido feniltriazolil dicarbossilico 2-N-arilato analogo dell'acido dicarbossilico descritto nella presente nota, come risulta da lavori precedenti ([2]).

Un metodo elegante di scissione del nucleo α,β-nafto-1,2,3-triazolico che stiamo tentando di realizzare, partendo dalle monossime dei 2-N-aril-α,β-nafto-triazolchinoni, è indicato dallo schema seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}C{=}NOH \\ | \qquad\quad | \\ C_2N_3(Ar)\text{—}CO \end{array} \xrightarrow{\text{trasposizione di Beckmann}} \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ | \qquad\quad\; \rangle NH \\ C_2N_3(Ar)\text{—}CO \end{array} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CONH_2 \\ | \\ C_2N_3(Ar)\text{—}COOH \end{array} \xrightarrow{\text{Reazione di Hofmann}} \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}NH_2 \\ | \\ C_2N_3(Ar)\text{—}COOH \end{array} \xrightarrow{KMnO_4 \text{ in soluzione alcalina}}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C{=}C\text{—}COOH,\ N\text{—}N(Ar)\text{—}N \text{ (anello)} \end{array} \xrightarrow{-2CO_2} \begin{array}{c} HC{=}CH,\ N\text{—}N(Ar)\text{—}N \text{ (anello)} \end{array}$$

([1]) Questa Gazzetta, **40**, II, 438 (1910). ([2]) Questa Gazzetta, **53**, 829, 862 (1923); **54**, 610, 647 (1924); Rend. Accad. Lincei, 33, I, 346 (1924).

PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con Boccalari C.)

Acido 4-O-carbossifenil-5 carbossil-1,2.3-triazolico (I).

Ossidando con la soluzione alcalina di permanganato potassico il p.amino fenil-α,β-naftotriazolo $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(4)NH_2$ col metodo già più volte descritto in note precedenti (gr. 10 di aminotriazolo, gr. 50 di permanganato potassico e gr. 12,5 di idrato sodico in cc. 2250 di acqua) si ha un liquido dal quale durante l'ossidazione si ha prolungato sviluppo di ammoniaca e che decolorato con alcool dà luogo ad un filtrato leggermente colorato in giallo. Concentrato fortemente e acidificato con ac. cloridrico a caldo, separa una piccola quantità di un corpo giallo arancio, neutro al tornasole e che non venne caratterizzato, data la piccola quantità a disposizione. Il liquido acido lasciato a sè depone dei cristalli rombici, molto ben sviluppati, che si riconoscono per tetrossalato potassico $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$.

Estraendo il liquido acido, dal quale si sono separati i cristalli precedenti, ripetutamente con etere, si ha dopo svaporamento del solvente una massa cristallina bianca, molto solubile in acqua, e che cristallizza da questo solvente in cristalli prismatici incolori, pesanti e che hanno tutto l'aspetto di un sale inorganico. Tale sostanza dopo alcune cristallizzazioni si fonde costante a 192° decomponendosi completamente, e imbrunendo però sin da 160°-170°. E' il monoidrato dell'acido 4-O-carbossìlfenil-5-carbossil-1,2,3-triazolico (formola I).

trov. %: C 47,57 ; H 3,81 ; N 16,41 ; H_2O 7,90 [3].

per $C_{10}H_7N_3O_4.H_2O$ calc. : 47,80; 3,58; 16,73; 7,17.

L'acido può venir titolato colla soluzione $^n/_{10}$ di idrato sodico impiegando come indicatore la fenolftaleina. Gr. 0,7934 di acido impiegarono per venir neutralizzati cc. 63.5 di soluzione $^n/_{10}$ di idrato sodico corrispondenti a gr. 0,254000 di NaOH:

trov. %: NaOH 32,01.

per $C_{10}H_7N_3O_4.H_2O$ calc. : 31,47.

(3) La percentuale relativamente alta di acqua trovata dipende evidentemente da una parziale eliminazione di anidride carbonica che già si inizia alla temperatura di disidratazione.

L'acido 4-O-carbossifenil-5-carbossil-1,2,3 triazolico, che può venir ottenuto con rendimento molto più soddisfacente sostituendo nell'ossidazione all'aminotriazolo l'acetilderivato, è una sostanza molto solubile in acqua calda, che è stabile all'aria e che si dimostra dannoso all'organismo, poichè esercita un'azione irritante sulle mucose respiratorie e dà un senso caratteristico di costrizione delle fauci.

Sale di bario $C_{10}H_5N_3O_4Ba.4H_2O$. — Trattando all'ebollizione la soluzione acquosa dell'acido con carbonato baritico sino a neutralizzazione, filtrando bollente e lasciando cristallizzare, si separa il sale di bario tetraidrato in finissimi aghetti bianchi.

trov. %: H_2O 16,22 ; Ba 31,10.

per $C_{10}H_5N_3O_4Ba.4H_2O$ calc. . 16,34 ; 31,19.

Riscaldato perde l'acqua di cristallizzazione, diventando anidro e si decompone senza fondere, lasciando al rosso vivo un residuo di carbonato di bario.

Acido 4-fenil-5-carbossil-1,2,3-triazolico (II).

Scaldando per qualche tempo verso 160-170° l'acido 4-0 carbossil-fenil-5 carbossil-1,2,3 triazolico, esso imbrunisce contraendosi notevolmente e sviluppando acqua ed anidride carbonica. Dopo raffreddamento si estrae la massa con acqua bollente, dalla quale cristallizza l'acido 4 fenil-5-carbossil-1,2,3 triazolico (formola II) in forma di fini aghetti di color bianco giallognolo. Ricristallizzato dall'acqua si ha puro in fini aghi incolori, fusibili a 205° con vivo sviluppo gassoso, secondo i dati di Oliveri-Mandalà. Contiene una molecola di acqua di cristallizzazione.

trov. %: H_2O 8,92 ; N 20,18.

per $C_9H_7N_3O_2.H_2O$ calc. : 8,64 ; 20,28.

4-fenil-1,2,-3triazolo (III).

Se si riscalda a temperatura di poco superiore al punto di fusione (205°) l'acido 4 fenil-5-carbossil-1,2,3-triazolico, cioè verso 210-215° si nota un vivace sviluppo di anidride carbonica e l'olio giallo-rosso risultante per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina di color giallo rossiccio.

Cristallizzato ripetutamente dall'alcool decolorando la soluzione con carborattina, forma aghi bianchi lucenti fusibili secondo i dati di Oli-

veri-Mandalà (loco citato) a 143-144°. E' perciò il 4-fenil-1,2,3-triazolo, come risulta anche confermato dall'analisi.

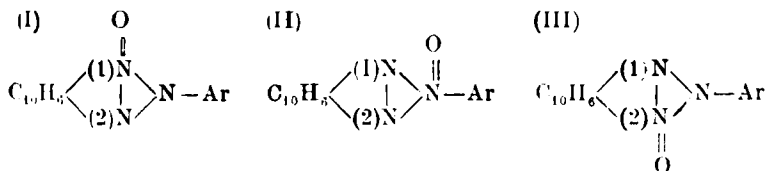
trov. %: N. 28,71.
per $C_8H_7N_3$ calc. : 28,96.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1924.

CHARRIER G. e CRIPPA G. B. — Ossidazione delle arilazo-β-naftilamine in soluzione acetica col perossido di idrogeno.

Abbiamo continuato lo studio dell'ossidazione degli o-aminoazocomposti col perossido di idrogeno in soluzione acetica (1), limitandoci per ora agli o-aminoazocomposti della serie naftalinica derivanti dalla β-naftilamina. Si è constatato che la reazione è molto più complicata di quanto pareva da principio e che conduce in tutti i casi esaminati alla formazione assieme ad altre numerose sostanze, dell'ossido del 2-N-aril-α-β-naftotriazolo corrispondente.

A questi 2 N aril-α β-naftotriazolossidi possono corrispondere teoricamente tre formole di struttura, limitandoci a considerarli come contenenti un aggruppamento $\equiv N = O$

(I) $C_{10}H_6 \langle \genfrac{}{}{0pt}{}{(1)N(=O)}{(2)N} \rangle N - Ar$ (II) $C_{10}H_6 \langle \genfrac{}{}{0pt}{}{(1)N}{(2)N} \rangle N(=O) - Ar$ (III) $C_{10}H_6 \langle \genfrac{}{}{0pt}{}{(1)N}{(2)N(=O)} \rangle N - Ar$

e i tre isomeri corrispondenti agli schemi I, II e III, potrebbero formarsi nell'azione del perossido di idrogeno sulle arilazo-β naftilamine ammettendo che essa avvenga come viene reso possibile dalla formazione sicura dell'o-azossiaminoderivato e dalla probabile formazione

(1) Vedi questa Gazzetta, 53. 462 (1923).

dell'o-idrossilamino-azossiderivato, secondo gli schemi basati sulla struttura dimostrata da Angeli ([2]) per gli azossicomposti:

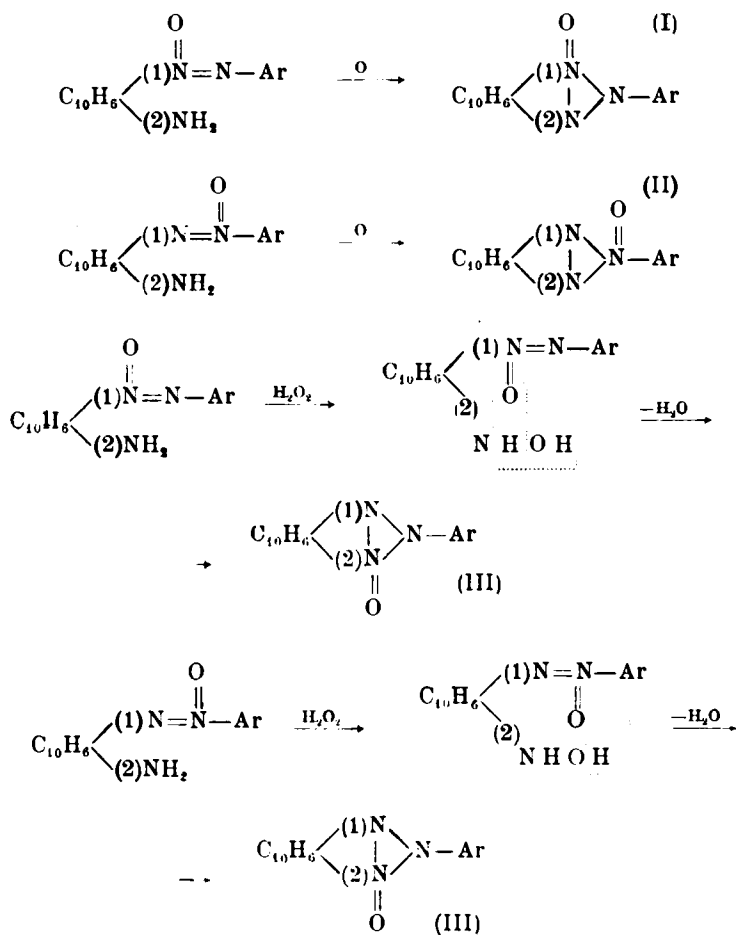
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\xrightarrow{-O}C_{10}H_6\begin{cases}(1)\overset{O}{\overset{\|}{N}}\\ \quad|\quad>N-Ar\\(2)N\end{cases}\quad(I)$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N=\overset{O}{\overset{\|}{N}}-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\xrightarrow{-O}C_{10}H_6\begin{cases}(1)N\\ \quad|\quad>\overset{O}{\overset{\|}{N}}-Ar\\(2)N\end{cases}\quad(II)$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\xrightarrow{H_2O_2}C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,N=N-Ar\\ \qquad\ \ \underset{O}{\|}\\(2)\\ \ NHOH\end{cases}\xrightarrow{-H_2O}$$

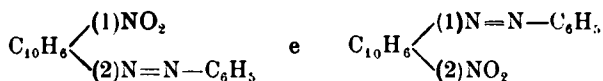
$$\rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}(1)N\\ \quad|\quad>N-Ar\\(2)\underset{O}{\underset{\|}{N}}\end{cases}\quad(III)$$

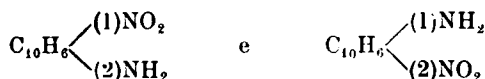
$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,N=\overset{O}{\overset{\|}{N}}-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\xrightarrow{H_2O_2}C_{10}H_6\begin{cases}(1)N=N-Ar\\ \qquad\ \ \underset{O}{\|}\\(2)\\ \ NHOH\end{cases}\xrightarrow{-H_2O}$$

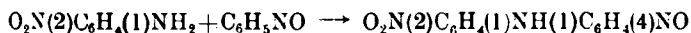
$$\rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}(1)N\\ \quad|\quad>N-Ar\\(2)\underset{O}{\underset{\|}{N}}\end{cases}\quad(III)$$

Finora però non abbiamo riscontrato nei numerosi casi di ossidazione studiati, che la formazione di un solo 2 N-aril-α,β naftotriazolossido, il quale contenga l'ossigeno legato all'azoto e perciò non sappiamo a quale schema ascrivere la serie dei 2-N-aril-α,β-naftotriazolossidi che descriviamo in questa Nota.

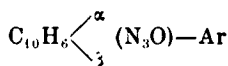
([2]) Vedi letteratura della Nota precedente su questo argomento.

Poichè i due isomeri corrispondenti agli schemi I e III si sarebbero potuti ottenere per riduzione degli o-nitro-azocomposti del tipo

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)N{=}N{-}C_6H_5\end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N{-}C_6H_5\\(2)NO_2\end{cases}$$

abbiamo tentato di preparare questi o-nitroazocomposti naftalinici non ancora noti per azione del nitrosobenzolo sulle due o nitronaftilamine isomere

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)NO_2\\(2)NH_2\end{cases} \quad e \quad C_{10}H_6\begin{cases}(1)NH_2\\(2)NO_2\end{cases}$$

ben note nella letteratura benchè di difficile preparazione. Ma con questi o-nitroamino composti non abbiamo potuto ottenere alcuna reazione col nitrosobenzolo, neppure del tipo di quella che recentemente uno di noi ([3]) ha osservato tra o-nitranilina e nitrosobenzolo con formazione di o-nitro-p'nitrosodifenilamina :

$$O_2N(2)C_6H_4(1)NH_2 + C_6H_5NO \rightarrow O_2N(2)C_6H_4(1)NH(1)C_6H_4(4)NO$$

e perciò la questione della struttura degli ossidi degli α,β-naftotriazoli

$$C_{10}H_6\begin{cases}\alpha\\\beta\end{cases}(N_3O){-}Ar$$

rimane per ora insoluta.

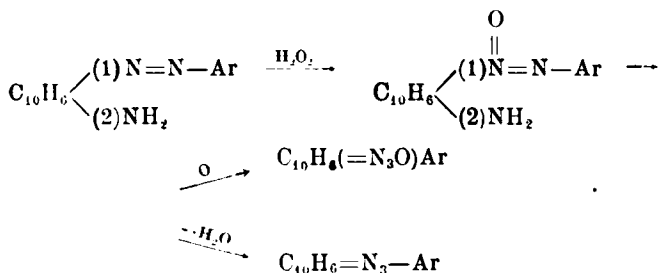
Esporremo nella parte sperimentale il metodo che ci ha condotto alla separazione e alla caratterizzazione di pressochè tutti i composti che si formano nell'azione del perossido di idrogeno sulla soluzione acetica delle arilazo-β-naftilamine ; qui occorre anzitutto render noto che due reazioni principali indipendenti l'una dall'altra e decorrenti con velocità press'a poco uguale alla temp. di 60-70-100°, mentre la prima avviene con velocità maggiore a bassa temperatura, si effettuano con-

([3]) Rend. accad. Lincei, 83, II, 170 (1924) ; questa Gazzetta, 54. 977 (1924).

ducendo alla formazione la prima dell'ossido naftotriazolico e la seconda del naftotriazolo secondo le equazioni seguenti:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N=N-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\xrightarrow{H_2O_2} C_{10}H_6\begin{cases}(1)\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-Ar\\(2)NH_2\end{cases}\rightarrow$$

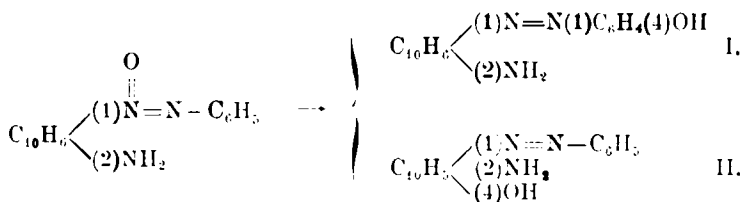
$$\xrightarrow{O} C_{10}H_6(=N_3O)Ar$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6=N_3-Ar$$

Il naftotriazolo potrebbe però provenire anche dall'ossidazione diretta dell'o amino-azocomposto secondo lo schema:

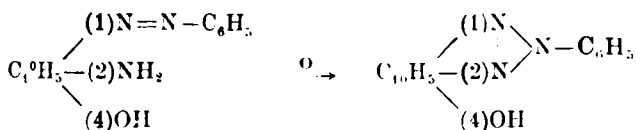
$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N-Ar(1)\\NH_2(2)\end{cases} + O \rightarrow H_2O + C_{10}H_6\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}N-Ar$$

Quello che è certo si è che sempre accanto all'ossido naftotriazolico in tutti i casi venne riscontrata la presenza del naftotriazolo corrispondente che talvolta è in quantità pressochè equivalente dell'ossido, talora prepondera, e talora invece si trova in quantità notevolmente minore.

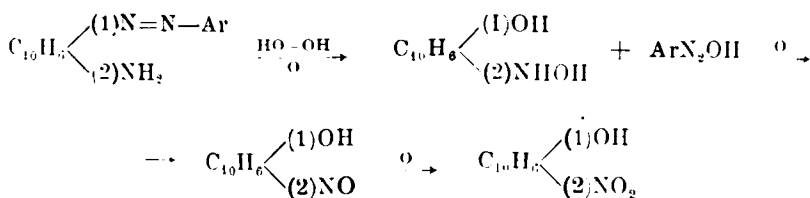
Una volta formatosi, l'azossiaminoderivato rimane in parte inalterato, in parte reagisce secondo gli schemi sopra riportati, in parte si trasforma secondo Wallach in o-amino-ossiazoderivato, perchè, in piccola quantità abbiamo in alcuni casi potuto isolare il suo prodotto d'ossidazione che riteniamo poco probabile si sia potuto formare per trasposizione dell'ossido naftotriazolico. La reazione di Wallach può condurre dall'o-azossiamino-composto a due ossiazoaminoderivati, ad es.:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-C_6H_5\\(2)NH_2\end{cases}\rightarrow\begin{cases}C_{10}H_6\begin{cases}(1)N=N(1)C_6H_4(4)OH\\(2)NH_2\end{cases} & I.\\[2ex] C_{10}H_5\begin{cases}(1)N=N-C_6H_5\\(2)NH_2\\(4)OH\end{cases} & II.\end{cases}$$

Ma il primo prodotto ossidandosi si trasforma nel 2-N-p.ossifenil-α,β-naftotriazolo, già preparato da Zincke, il quale, benchè possieda un

punto di fusione quasi identico col 2-N-fenilderivato da noi isolato, non ha di comune con questo che la proprietà di sciogliersi negli alcali caustici diluiti. Perciò riteniamo che gli isomeri degli ossidi naftotriazolici da noi caratterizzati, solubili negli alcali caustici, debbano piuttosto provenire dall'ossidazione degli o-aminoazo-p-ossicomposti del tipo II secondo l'equazione:

$$C_{10}H_5\begin{cases}(1)N=N-C_6H_5\\(2)NH_2\\(4)OH\end{cases} \xrightarrow{O} C_{10}H_5\begin{cases}(1)N\\(2)N\\(4)OH\end{cases}\!\!>N-C_6H_5$$

In tutte le reazioni studiate abbiamo isolato una certa quantità di 2-nitro-1 naftolo $O_2N(2)C_{10}H_6(1)OH$, fusibile a 128°, e facilmente distillabile con vapor d'acqua. La formazione di questo nitronaftolo che si nota in tutti i casi studiati e che si riconosce anche all'odore caratteristico di o-nitrofenolo che presenta una porzione del prodotto grezzo, si può spiegare ammettendo che colla arilazo-β naftilamina contemporaneamente avvenga diazoscissione dell'azogruppo ([1]) per azione del perossido di idrogeno e ossidazione dell'amino-gruppo successivamente in gruppo idrossilaminico, nitroso e nitro-gruppo:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N=N-Ar\\(2)NH_2\end{cases} \xrightarrow[O]{HO-OH} C_{10}H_6\begin{cases}(1)OH\\(2)NHOH\end{cases} + ArN_2OH \xrightarrow{O}$$

$$\rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}(1)OH\\(2)NO\end{cases} \xrightarrow{O} C_{10}H_6\begin{cases}(1)OH\\(2)NO_2\end{cases}$$

La diazoscissione è una decomposizione generale che presentano gli azocomposti non soltanto coll'acido nitrico (con intermedia formazione dei nitrati), ma con gli ossidanti in genere con formazione di un sale di diazonio e perciò, benchè non sia mai stata osservata con perossido di idrogeno, nulla si oppone a che possa avvenire anche con questo ossidante; la trasformazione dell'aminogruppo NH_2 in gruppo idrossilaminico venne osservata da Bamberger ([2]) con parecchie basi aroma-

([1]) Questa Gazzetta, **44**, II, 503 (1914). ([2]) *Bamberger* e *Tschirner* Ber. 32. 1675 (1899).

tiche primarie per azione dell'acido monopersolforico (derivato del perossido di idrogeno analogo dell'acido peracetico) e la trasformazione della fenilidrossilamina in nitrosobenzolo e quindi in nitrobenzolo non offre nessuna difficoltà cogli ossidanti soliti in soluzione acida e può anche avvenire col perossido di idrogeno. A proposito dell'ossidazione del nitrosogruppo in nitrogrnppo uno di noi [6] ha ottenuto molto facilmente con soluzione acetica di perossido di idrogeno (acido peracetico) la trasformazione della o-nitro-p'-nitrosodifenilamina:

$$O_2N(2)C_6H_4(1)NH(1)C_6H_4(4)NO$$

in o nitro-p'-nitrodifenilamina $O_2N(2)C_6H_4(1)NH(1)C_6H_5(4)NO_2$.

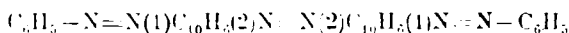
Contemporaneamente alle reazioni finora descritte si verifica la ossidazione di buona parte del 2-N-aril-α,β naftotriazolo prodottosi in un primo tempo, con apertura di uno dei tre nuclei del sistema triciclico naftotriazolico, che conduce agli acidi 2-N-ariltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilici.

Forse anche per questa ragione se si conduce lentamente l'azione del perossido di idrogeno in soluzione acetica sulle arilazo-β naftilamine prolungandola per settimane, si ha la quasi totale scomparsa del 2-N-arilnaftotriazolo, riscontrandosi in suo luogo una quantità molto più grande di acido 2-N-ariltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico.

Tale demolizione del nucleo naftotriazolico operata dal perossido di idrogeno venne posta in evidenza trattando, nelle stesse condizioni, del 2-N-fenilnaftotriazolo, che in buona parte si trovò trasformato in acido 2-N-feniltriazoiil-fenil-O_2-dicarbossilico. Invece venne con tutta sicurezza confermata l'osservazione già fatta in un precedente lavoro che col perossido di idrogeno in soluzione acetica non è possibile eseguire l'ossidazione del 2-N-fenilnaftotriazolo in ossido.

Esagerando l'eccesso di perossido di idrogeno impiegato nell'ossidazione si ottiene assieme a quantità maggiore di ossido naftotriazolico anche un prodotto ben cristallizzato in aghi brillanti di color rosso granato scuro, che si fonde al disopra di 360° e che è pressochè insolubile in tutti i solventi.

Pare si tratti di un trisazoderivato della probabile costituzione:

$$C_6H_5-N=N(1)C_{10}H_6(2)N=N(2)C_{10}H_6(1)N=N-C_6H_5$$

(6) Questa Gazzetta, **54**, 997 (1924).

L'azione del perossido d'idrogeno in soluzione acetica sulle arilazo-β-naftilamine conduce in buona parte alla formazione di ossidi α,β-naftotriazolici che erano finora assolutamente sconosciuti, tranne l'ossido del 2-N-fenil-α,β naftotriazolo da noi ottenuto pure con questa ossidazione e descritto lo scorso anno. Questa reazione, meglio ancora studiata nelle condizioni favorevoli alla produzione degli ossidi triazolici, potrà diventare un buon metodo di preparazione di questi composti e costituirà l'unico metodo accessibile per i derivati della serie naftalinica, non potendosi ad essi applicare le reazioni degli analoghi benzoderivati ([7]) come risulta da tentativi da noi fatti a cui già abbiamo accennato e anche dalla difficoltà di ottenere gli 1-2-nafto-derivati occorrenti per tali reazioni.

Gli ossidi 2-N aril-α,β-naftotriazolici $C_{10}H_6(1,2)N_3O—Ar$ sono composti che si comportano analogamente ai corrispondenti benzoderivati nella maggior parte delle reazioni, ad es. sono facilmente riducibili con acido iodidrico e con polvere di zinco ed acido acetico nei naftotriazoli corrispondenti. Come reazione caratteristica presentano la possibilità di venir demoliti in acidi ossi.2-N-aril-triazolilfenil-O-2 dicarbossilici colla soluzione alcalina di permanganato potassico, mentre si dimostrano resistenti alla soluzione acetica di perossido di idrogeno, che scinde invece con facilità i 2-N-aril α,β naftotriazoli.

Sono sostanze incolore, che cristallizzano molto bene dai comuni solventi organici e specialmente dall'etere etilico, assumendo forme prismatiche di notevole dimensione, molto sensibili alla luce, che li colora in giallo con grande rapidità specialmente se diretta; presentano tutti una reazione notevole coll'acido solforico concentrato che non è data dai triazoli corrispondenti: si sciolgono nell'acido solforico concentrato con colorazione gialla a freddo e tale colorazione per riscaldamento a temperatura vicina ai punto di ebollizione dell'acido solforico diventa da rosso vinoso a rosso-bruna. Si fondono senza decomposizione a temperatura generalmente superiore a quella dei naftotriazoli corrispondenti.

([7]) *Zinin*, Ann., 114, 222 (1860); *Werner* e *Stiasny*, Ber., 32, 3271 (1899); *Willgerodt* e *Hermann*, J. prakt. chem., [2], 40, 254 (1889); 42, 126 (1896); 46, 136 (1892); 55, 382, 392 (1897); *Willgerodt* e *Klein*, J. prakt. chem. [2], 60, 104 (1889); *Willgerodt* e *Herzog*, J. prakt chem., 71, 388, 391, 396 (1905); *Willgerodt* e *Lindenberg*, J. prakt. chem., 71, 401, 404, 407 (1905); *Grandmougin*, Ber., 39, 3929 (1906); *Grandmougin* e *Guisan*, Ber., 40, 4206 (1907); *Valori*, Rend. accad. Lincei, [5], 21, I, 795 (1912); *Bamberger* e *Hübner*, Ber., 36, 3882 (1903); *Elbs* e *Keiper*, J. prakt. chem, [2], 67, 1580 (1903); *Giua*, Questa Gazzetta, 48, II, 8 (1918); 49, II. 146 (1919); 53, 165 (1923); *Angeletti*, Questa Gazzetta, 53, 672 (1923).

PARTE SPERIMENTALE.

(in collaborazione con Toia V. e Bianchessi M.)

1-fenilazo-2-aminonaftalina

$$N{=}N{-}C_6H_5 \quad -NH_2$$

Gr. 100 di 1-fenilazo-2-amino-naftalina si sciolgono a caldo in 1700 cc. di acido acetico glaciale e alla soluzione raffreddata si aggiungono 300 cc. di peridrolo Merck. Riscaldando quindi su bagnomaria a 60-70° si nota un vivo sviluppo gassoso che diventa presto regolare, mentre la colorazione del liquido passa dal rosso al rosso bruno intenso. Dopo tre ore di riscaldamento, cessato quasi completamente lo sviluppo gassoso, si aumenta la temperatura del bagno: a 85° si riprende lo sviluppo del gas, a 100° si fa regolare sino a che dopo tre ore circa di riscaldamento sul bagnomaria bollente, cessa quasi completamente.

La soluzione, la quale, dopo un massimo di colorazione rosso-bruna sino a diventare completamente opaca, si è andata sempre più rischiarando sino ad assumere un colore rosso ciliegia chiaro, dopo raffreddamento si versa in acqua. Il precipitato, che si separa dapprima molle e vischioso, si rapprende poi in una massa spugnosa di color ranciato, che viene raccolta su filtro a pieghe e lavata abbondantemente con acqua: dopo essiccamento si sottopone ad estrazione con etere etilico, nel quale solvente si dimostra solubile solo in parte. La soluzione eterea così ottenuta, agitata con soluzione acquosa al 20 % di idrato potassico, cede a questo liquido una porzione che si scioglie in esso con colorazione rosso bruna intensa.

Si hanno così tre porzioni distinte:

Porzione A: Solubile in etere, ma non nella soluzione di potassa caustica al 20 %.

Porzione B: Solubile in etere e che passa poi nell'alcali.

Porzione C: Insolubile in etere.

Inoltre rimane una discreta quantità di sostanza nelle acque madri acetiche della precipitazione. Queste estratte con etere, danno un estratto etereo di consistenza di denso sciroppo che accanto ad alcune altre sostanze di odore irritante probabilmente liquide e volatili con vapor d'acqua forse di natura dichetonica e della serie aciclica (probabil-

mente diacetile o qualche altro dichetone proveniente dall'azione del perossido di idrogeno sull'acido acetico) contiene in notevole quantità dell'acido 2-N-fenil-triazoliltenil-O_2-dicarbossilico, che si può isolare facilmente sciogliendo il sciroppo nell'alcool e aggiungendo una soluzione acquosa diluita di idrato sodico. Cristallizza subito il sale monosodico, il quale ricristallizzato dall'alcool a 65-70°, dà poi con acido cloridrico l'acido 2-N-feniltriazolil-fenil O_2.dicarbossilico puro fusibile a 242°.

Trattamento della porzione *A*. — La soluzione eterea della prima estrazione, dopo il trattamento ripetuto con soluzione di idrato potassico, viene lavata con acqua, filtrata per filtro asciutto e quindi, dopo averla leggermente concentrata eliminando circa un decimo dell'etere totale, lasciata a sè per qualche giorno in luogo fresco e riparato dalla luce. Si separa una sostanza incolora ben cristallizzata in rosette di grossi mammelloni che ricristallizzata dall'alcool, dall'etere e poi ancora dall'alcool, forma infine cristalli prismatici allungati, densi, bianchi molto sensibili alla luce anche diffusa, che li colora rapidamente in giallo, che si fondono a 146°. Si tratta del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido, già descritto precedentemente da noi, di cui venne riconfermata colle analisi e colla riduzione in 2 N-fenil-α,β-naftotriazolo, fusibile a 107°, la formola $C_{10}H_6[1,2](N_3O)C_6H_5$, data nella prima nostra Nota, precedentemente citata.

trov. %: C 73,94; H 4,59; N 16,27.

per $C_{16}H_{11}N_3O$ calc. : 73,56; 4,21; 16,09.

Il 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido è solubile discretamente a caldo e poco a freddo nell'alcool e nell'etere: per purificarlo, quando si trova mescolato a 2-N-fenil α,β-naftotriazolo, occorre cristallizzarlo da questo ultimo solvente che scioglie molto anche a freddo il 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie a freddo con colorazione gialla e riscaldando fortemente questa soluzione sino a temperatura vicina al punto di ebollizione, si ha una colorazione rosso-vinosa intensa sino a rosso-bruna; questa reazione si può considerare caratteristica degli ossidi dei naftotriazoli qui descritti e non è data nè dagli N-arilnaftotriazoli corrispondenti, nè dagli altri isomeri. Le acque madri eteree, da cui si è separato il 2 N fenil-α,β-naftotriazolossido, lasciate evaporare separano una massa giallognola che cristallizzata prima dall'alcool, poi dalla ligroina e infine nuovamente dall'alcool, forma finissimi aghetti bianchi riuniti in masse mammellonari, che si fondono a 107° e si riconoscono per 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo.

trov. %: N 17,08.

per $C_{16}H_{11}N_3$ calc. : 17,14.

Le acque madri alcooliche, da cui si è separato il 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo, vengono lasciate evaporare completamente. Si deposita così una massa giallo-rossa, nella quale si notano dei cristalli prismatici duri: estraendo con ligroina su bagnomaria bollente, rimangono indietro i cristalli con un olio rosso. Trattando il residuo così ottenuto con alcool bollente, lasciando raffreddare e filtrando, si possono separare completamente i cristalli prismatici densi dall'olio rosso, che rimane completamente disciolto nelle acque madri alcooliche. Ricristallizzata questa sostanza dall'alcool, si ha in aghi prismatici, incolori fusibili a 196°,5. Per quanto riguarda la sua composizione centesimale si può considerare come un isomero del 2-N-fenil-α,β naftotriazolossido.

trov. %: N 15.96.

per $C_{16}H_{11}N_3O$ calc. : 16,09.

Differisce però nel comportamento dal 2 N α-β naftotriazolossido descritto, perchè è solubile nelle soluzioni alcaline diluite e riprecipita inalterato cogli acidi, non dà la reazione dei 2-N aril-naftotriazolossidi coll'acido solforico concentrato, e deve contenere una funzione fenolica poichè la sua solubilità negli alcali non è accompagnata dalle altre reazioni degli acidi carbossilici, ad es. si comporta come neutro alla soluzione di tornasole. Dapprima si era ritenuto identico al 2-N-p-ossifenil-α,β naftotriazolo $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(4)OH$, già descritto da Zincke e fusibile a 197-198°, ma un confronto tra queste due sostanze mostrò nettamente la loro diversità. Riteniamo possa trattarsi invece dell'isomero $HO(4)C_{10}H_5(1,2)N_3C_6H_5$, che può ammettersi proveniente dalla trasposizione di Wallach della 1-fenilazossi-2-aminonaftalina in 1-fenilazo-2-amino-4-ossi-naftalina e susseguente ossidazione di questa, ma non possiamo portar per ora nessuna prova della nostra affermazione, essendoci mancato il tempo di preparare questo composto per sintesi.

TRATTAMENTO DELLA PORZIONE *B*. — La soluzione alcalina acidificata con acido cloridrico lascia separare una sostanza bruna, resinosa, che indurisce lasciata all'aria e dopo polverizzazione viene sottoposta ad estrazione con etere etilico: la soluzione eterea così ottenuta agitata in imbuto separatore con soluzione di idrato sodico al 10 % separa un sale pochissimo solubile che si dimostra essere il sale monosodico dell'acido 2-N fenil-triazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, perchè ricristallizzato dall'alcool diluito e quindi decomposto con acido cloridrico fornisce un acido che cristallizza dall'alcool diluito, in aghi prismatici bianchi, fusibili a 242°.

trov. %: C 62,18; H 3,94; N 13,71.

per $C_{15}H_{11}N_3O_4$ calc. : 62,13; 3,56; 13,59.

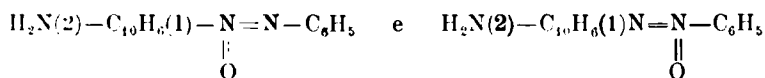
Dall'acido venne poi riottenuto col metodo già descritto il sale monosodico $C_{16}H_{10}N_3O_4Na.4H_2O$, che si fondeva esattamente a 325°.

L'etere da cui venne separato il sale dell'acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, si svaporò completamente e il residuo si sottopose a distillazione in corrente di vapor d'acqua: si ottenne una sostanza gialla, che ricristallizzata dall'alcool diluito si fonde a 128° ed è identica col 2-nitro-1-naftolo $O_2N(2)—C_{10}H_6—(1)OH$.

Trattamento della porzione *C*. — Questa porzione insolubile in etere è costituita da una polvere gialla solubilissima in alcool: le soluzioni alcooliche molto concentrate lasciano depositare una sostanza di color giallo-carico apparentemente amorfa. Per purificarla si può sciogliere in alcool a temperatura non superiore a 60° e la soluzione alcoolica, decolorata con carbone animale o con carboraffina, viene precipitata aggiungendovi un forte eccesso di etere. Ripetendo un paio di volte questo trattamento si ottiene infine una polvere giallo canarino puro, che si fonde, rapidamente riscaldata, verso 206°. Il dosamento di azoto fornisce numeri corrispondenti ad un azossiaminoderivato:

trov. °/₀ : N 15.53.
per $C_{16}H_{13}N_3O$ calc. : 15,96.

Potrebbe trattarsi di uno dei due azossiaminoderivati isomeri:

$$H_2N(2)—C_{10}H_6(1)—\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N—C_6H_5 \quad e \quad H_2N(2)—C_{10}H_6(1)N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}—C_6H_5$$

o anche di un miscuglio di essi. Abbiamo intenzione di studiare la trasposizione di Wallach di questo prodotto per tentare di stabilirne la costituzione.

Per quanto riguarda il ricavo dei prodotti caratterizzati in questa reazione si possono approssimativamente indicare i dati seguenti quando si eseguisca la reazione nelle condizioni indicate.

Gr. 10 di 2 N-fenil-1,2-naftotriazolo, gr. 4 di 2-N-fenil 1,2-naftotriazolossido, acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico e 2 nitro,1-naftolo estratti colla soluzione di idrato potassico dall'estratto etereo gr. 6, azossiaminoderivato insolubile in etere gr. 6, ossinaftotriazolo gr. 0,5. Il rimanente dev'essere in gran parte acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, che resta disciolto nelle acque madri acetiche e che proviene certamente per azione del perossido di idrogeno sul 2-N-fenilnaftotriazolo proveniente dalla primaria ossidazione della fenilazo-β-naftilamina.

Ammettendo il meccanismo di reazione già messo in evidenza ampiamente nella parte teorica fondato sulla primaria formazione del-

l'azossiaminoderivato da cui provengono con trasformazioni indipendenti il naftotriazolo e il naftotriazolossido corrispondenti, si è cercato di variare le condizioni della reazione per influire sulla velocità delle due trasformazioni e venir a conoscere le migliori condizioni per il ricavo in ossido triazolico.

Si eseguì con le stesse proporzioni di sostanze della reazione precedente una prova di ossidazione della fenilazo β-naftilamina, conducendo dapprima il processo a freddo. Sciolto l'ortoaminoazoderivato nell'acido acetico, dopo completo raffreddamento si aggiunse il peridrolo agitando energicamente.

L'aminoazocomposto precipitatosi per la diluizione del solvente va passando molto lentamente in soluzione; agitando di tanto in tanto si nota un leggero sviluppo gassoso e la massa della reazione si va riscaldando leggermente.

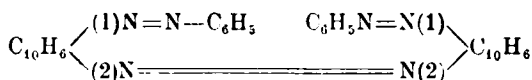
Dopo circa dodici giorni la soluzione, che è passata per tutti gli stadii di colorazione osservati nella reazione precedente condotta più rapidamente a caldo, si è chiarita quasi completamente e il color rosso arancio che presenta scompare pressochè totalmente riscaldandola per dieci ore su bagnomaria bollente. A questo punto si lascia raffreddare, si versa in acqua e la porzione insolubile viene sottoposta allo stesso metodo di separazione descritto nel caso precedente. Qualitativamente la reazione presenta lo stesso andamento della prima, ma quantitativamente si ha un miglior ricavo in 2 N fenil 1 2 naftotriazolossido, mentre diminuiscono proporzionalmente il 2-N-fenilnaftotriazolo e l'azossiaminocomposto insolubile in etere. I ricavi sono infatti i seguenti: gr. 5 di 2 N-fenil-1.2-naftotriazolo, gr. 10 di 2-N-fenil,1-2-naftotriazolossido, gr. 6 di miscuglio di acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico e di 2-nitro-1-naftolo, gr. 4 di azossiaminoderivato, e gr. 8 di acido 2-N-feniltriazolil fenil-O_2-dicarbossilico estratto dalle acque madri acetiche. Il 4 ossi-1,2-naftotriazolo non venne invece riscontrato in questa seconda reazione.

Conducendo una terza prova della reazione su bagnomaria bollente avviene una reazione violenta, con sviluppo fortissimo di gas e dopo otto ore di riscaldamento si ha chiarificazione completa e color giallo ranciato pallido del liquido. Operando nello stesso modo descritto precedentemente non si nota grande differenza nel rapporto delle quantità di triazolo e di triazolossido prodottosi, ma invece si ha una quantità molto più forte di azossiaminoderivato (circa 10 gr.).

Abbiamo per ultimo studiato l'azione del peridrolo sulla soluzione acetica di fenilazo-β-naftilamina impiegando il doppio di perossido di idrogeno delle reazioni precedenti, mantenendo però lo stesso rapporto tra l'acido acetico solvente e il perossido di idrogeno.

Perciò si misero a reagire gr. 50 di fenilazo-β naftilamina sciolti in 1700 cc. di acido acetico glaciale con 300 cc. di peridrolo Merk, conducendo l'ossidazione molto lentamente a freddo. Dopo circa 500 ore si nota la formazione in seno alla soluzione di fini cristalli prismatici di color rossogranato cupo, che dopo qualche tempo non aumentano più. Si lascia ancora a sè per una settimana, e poi si separano per filtrazione questi cristalli, che pesano circa mezzo grammo.

Il composto è praticamente insolubile nella maggior parte dei solventi organici comunemente impiegati in laboratorio, si scioglie nell'acido solforico concentrato con intensa colorazione azzurra, e riscaldandolo non si fonde sino a 360°. La determinazione di azoto porta alla composizione di un trisazoderivato che potrebbe avere la costituzione seguente:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N-C_6H_5 \quad C_6H_5N=N(1)\diagdown \\ \diagdown(2)N=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=N(2)\diagup\end{matrix}C_{10}H_6$$

ed essere analogo al trisazobenzolo di Valori ottenuto per azione della soluzione acetica di perossido di idrogeno sul p-aminoazobenzolo.

trov. %: N 17,01.

per $C_{32}H_{22}N_8$ calc. : 17,14.

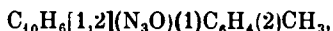
Dopo tre settimane il filtrato dal trisazoderivato, che non ha più separato nemmeno traccia di questo, viene riscaldato per dieci ore su bagnomaria bollente e quindi dopo raffreddamento versato in acqua. Il precipitato lavato e sottoposto dopo essicamento al solito trattamento, fornisce il 2-N-fenil-1-2 naftotriazolossido, il 2-N-fenil-1-2-naftotriazolo, l'acido 2-N feniltriazolil-fenil O_2 dicarbossilico e il 2-nitro-1-naftolo nelle quantità relative solite. Manca invece completamente la porzione insolubile in etere, costituita dall'O-azossiaminoderivato.

1-O-tolilazo-2-aminonaftalina

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N(1)C_6H_4(2)CH_3 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Aggiungendo cc. 150 di peridrolo Merk ad una soluzione di gr. 50 di 1-O-tolilazo-2-aminonaftalina in 850 cc di acido acetico glaciale e operando nello stesso modo indicato nella prima prova di ossidazione della fenilazo-β-naftilamina e seguendo pure le indicazioni date per la

separazione e caratterizzazione dei composti formatisi. si può ottenere in quantità soddisfacente il 2-N-O tolil 1,2-nafotriazolossido

$$C_{10}H_6[1,2](N_3O)(1)C_6H_4(2)CH_3,$$

che cristallizza dall'alcool in aggregati di piccoli cristalli prismatici, incolori, che si fondono a 166°,5.

trov. %: N 15,41.

per $C_{17}H_{13}N_3O$ calc. : 15,27.

E' solubile nella maggior parte dei solventi organici e cristallizza bene, oltrechè dall'alcool, anche dall'etere. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione giallo-carica, che diventa rosso ciliegia per riscaldamento sino all'ebollizione della soluzione.

Accanto al 2-N-O-tolil-1-2 naftotriazolossido venne pure isolato il 2-N O-tolil-1,2 naftotriazolo $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(2)CH_3$, pur esso sconosciuto e che può pure venir ottenuto per riduzione con polvere di zinco in soluzione acetica dell'ossido nafto-triazolico precedentemente descritto.

Questo naftotriazolo cristallizza dall'alcool in finissimi aghetti splendenti fusibili a 96°.

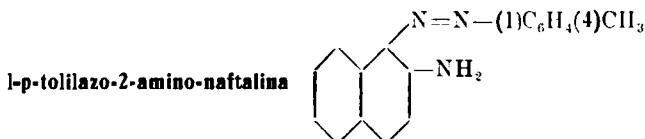
trov. %: N 16,12.

per $C_{17}H_{13}N_3$ calc. : 16,25.

Dalla porzione B estratta colla soluzione di idrato potassico si riesce ad isolare soltanto il 2-nitro-1-naftolo fusibile a 128°. Nell'ossidazione della o-tolilazo-β-naftilamina con peridrolo in soluzione acetica si ottengono circa 10 gr. di naftotriazolossido per 50 gr. di O-aminoazocomposto, cioè circa il doppio di ossido di quello che si ottenga dalla fenilazo-β-naftilamina nelle migliori condizioni sperimentate.

1-p-tolilazo-2-amino-naftalina

$N=N-(1)C_6H_4(4)CH_3$

$-NH_2$

Dalla p-tolilazo-β-naftilamina per ossidazione con soluzione acetica di peridrolo si ottennero operando nelle solite condizioni i seguenti prodotti :

1) Il 2 N-p-tolil 1,2-naftotriazolossido $C_{10}H_6(1,2)N_3O-(1)C_6H_4(4)CH_3$ non ancora descritto che cristallizza dall'etere in rosette di cristalli prismatici e dall'alcool in aghetti prismatici incolori che si fondono costanti a 147°.

trov %: N 15,38

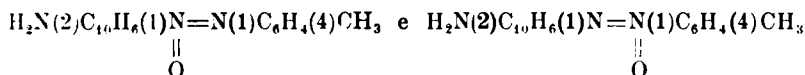
per $C_{17}H_{13}N_3O$ calc. : 15,27.

Si può pure cristallizzare dall'acido acetico glaciale dal quale si separa sotto forma di magnifici aghi incolori, fortemente rifrangenti, disposti a rosette. Coll'acido solforico concentrato dà una soluzione giallo-bruna che a caldo diventa rosso cupo.

Per riduzione con polvere di zinco in soluzione acetica si trasforma in 2 N-p tolil-1,2-naftotriazolo, fusibile a 148-149°.

2) Il 2-N p-tolil-1,2-naftotriazolo, fusibile a 148-149°.

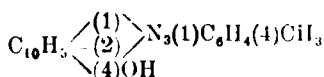
3) Una porzione insolubile in etere di color giallo chiaro che purificata per precipitazione ripetuta della soluzione alcoolica con etere, si fonde a 208° e corrisponde all'1-fenilazossi-2-amino-naftalina descritta precedentemente, cioè sarebbe una delle due 1-p.tolilazossi-2-aminonaftaline prevedibili teoricamente secondo la struttura di Angeli degli azossicomposti:

$$\underset{\underset{O}{\|}}{H_2N(2)C_{10}H_6(1)N}=N(1)C_6H_4(4)CH_3 \quad e \quad H_2N(2)C_{10}H_6(1)N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}(1)C_6H_4(4)CH_3$$

4) dalla porzione solubile in alcali venne isolato il 2-nitro-1 naftolo, fusibile a 128° e l'acido 2-N-p.toliltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico non ancora noto e difficilmente preparabile cogli altri metodi sinora conosciuti e che cristallizza dall'alcool diluito in tavolette brillanti bianche, che si fondono senza decomposizione a 233°.

trov, %: N 12,88.

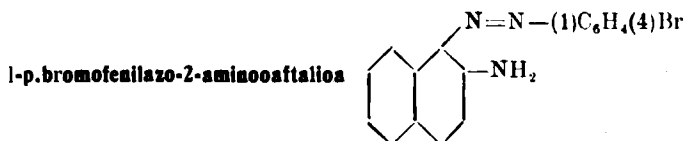
per $C_{17}H_{13}N_3O_4$ calc. : 13,00.

Estraendo con etere le acque madri acetiche di precipitazione del prodotto della reazione, si ha un estratto da cui riprendendo con alcool si ottiene un prodotto, che cristallizza dall'alcool in cui è molto solubile a caldo, poco a freddo, in cubetti incolori, molto duri e pesanti, che si sciolgono negli alcali diluiti e precipitano inalterati cogli acidi, senza che il corpo presenti funzioni carbossiliche dimostrabili cogli indicatori: il punto di fusione è 274°. Questo composto è analogo dell'isomero ossinaftotriazolo isolato col derivato fenilico. Si tratta molto probabilmente del 2-N-p.tolil-1,2-naftotriazolo-4-ossidrilato:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} (1) \\ (2) \end{cases} N_3(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ \quad\quad (4)OH$$

trov. %: N 15,05.

per $C_{17}H_{13}N_3O$ calc. : 15,27.

1-p.bromofenilazo-2-aminonaftalina

$$C_{10}H_6(1)N{=}N{-}(1)C_6H_4(4)Br \quad (2){-}NH_2$$

Ossidando nelle stesse condizioni descritte precedentemente la p.bromofenilazo β-naftilamina con soluzione acetica di peridrolo si ottennero e si caratterizzarono i corpi seguenti:

1) Il 2-N-p.bromofenil-1,2 naftotriazolossido $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(4)$ Br, che cristallizza dall'alcool in aghi prismatici densi bianchi, fusibili a 205°.

trov. %: N 12,49; Br 23,48.
per $C_{16}H_{10}BrN_3O$ calc. : 12,35; 23,52.

Questo naftotriazolossido dà le reazioni degli ossidi naftotriazolici descritti precedentemente e specialmente la reazione colorata dell'acido solforico concentrato.

2) Il 2-N-p.bromofenil-1,2-naftotriazolo $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(4)Br$, fusibile a 200° e già noto.

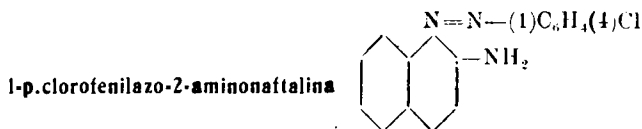
3) L'acido 2-N-p.bromofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico già descritto, che cristallizza dall'alcool diluito in fini aghi bianchi fusibili a 270°.

4) Il 4-ossi 2-N-p.bromofenil 1,2 naftotriazolo $HO(4)C_{10}H_5(1,2)N_3(1)$ $C_6H_4(4)Br$, che si separa come nel caso del p-tolilderivato dalle acque acetiche.

Cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi durissimi, che si sciolgono negli alcali diluiti e che si fondono a 245°.

trov. %: Br 23,25.
per $C_{16}H_{10}BrN_3O$ calc. : 23,52.

1-p.clorofenilazo-2-aminonaftalina

$$C_{10}H_6(1)N{=}N{-}(1)C_6H_4(4)Cl \quad (2){-}NH_2$$

Analogamente per ossidazione della p.clorofenilazo-β-naftilamina si ottennero:

1) Il 2-N p.clorfenil-α,β-naftotriazolossido $C_{10}H_6(1,2)N_3O(1)C_6H_4(4)Cl$, che cristallizza dall'acido acetico in aghi prismatici bianchi, che ingialliscono alla luce e che si fondono a 200°.

2) Il 2-N-p-clorofenil-α,β-naftotriazolo $C_{10}H_6(1,2)N_3(1)C_6H_4(4)Cl$, fusibile secondo i dati della letteratura a 186°.

3) L'acido 2-N-p.clorofeniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, fusibile a 264-265°.

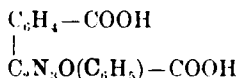
Ossidazione del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido con soluzione alcalina di permanganato potassico.

Gr. 10 di 2-N-fenil-α β-naftotriazolossido finamente polverizzati si sospendono in una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e gr. 12,5 di idrato sodico in 2250 cc. di acqua e si scalda su bagno maria bollente agitando energicamente di tanto in tanto affinchè la sostanza possa venire in intimo contatto colla miscela alcalina ossidante. A poco a poco il composto passa in soluzione e dopo circa sette ore è scomparso pressochè interamente. A questo punto il liquido che lascia sedimentare per riposo un abbondante deposito di biossido di manganese, si decolora con quanto occorre di alcool etilico, si filtra, si concentra ad un terzo, precipitando poi dal liquido alcalino l'acido formatosi con eccesso di acido cloridrico. Si separa una sostanza bianca, che si raccoglie dopo completo raffreddamento, si lava bene e dopo essicamento si cristallizza dall'alcool. Ricristallizzata si ha in finissimi aghetti fusibili a 234°.

trov. %: N 13,01.

per $C_{16}H_{11}N_3O_5$ calc. : 12,92.

Si tratta probabilmente dell'acido 2-N-fenil ossitriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_2N_3O(C_6H_5)-COOH \end{array}$$

I sali alcalini di quest'acido, come pure quelli alcalino terrosi, sono molto solubili in acqua.

Ossidazione del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo con perossido di idrogeno in soluzione acetica.

Allo scopo di stabilire con sicurezza che la formazione del 2-N-fenil-α,β naftotriazolossido isolato nell'ossidazione con soluzione acetica

di peridrolo non provenisse dall'ossidazione del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo, che pur si forma nella reazione, abbiamo sottoposta questa sostanza ad ossidazione con perossido di idrogeno in soluzione acetica nelle stesse condizioni in cui si era eseguita l'ossidazione della 1-fenilazo-2-amino-naftalina. Lasciando reagire la soluzione acetica del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo col perossido di idrogeno prima a freddo per quattro settimane e poi a 100° per dieci ore, si ottiene precipitando con acqua, sciogliendo in etere il precipitato ed estraendo la soluzione eterea con alcali, l'acido 2-N-feniltriazolil-fenil-O_2-dicarbossilico, il quale cristallizzato dall'acqua e dall'alcool diluito, si fonde esattamente a 242°. Rimane soltanto una piccola quantità del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo inalterato e perciò la reazione può considerarsi pressochè quantitativa. Non si trova alcuna traccia di 2-N-fenil-α,β-naftotriazolossido.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1924.

LEVI G. R. e TACCHINI G. — Sulla non esistenza del sottossido di nichelio.

Ricerche sulla eventuale esistenza di un sottossido di nichelio sono state condotte da diversi autori per quanto più limitatamente che per il sottossido di argento; dai risultati finora ottenuti la sua esistenza appare piuttosto dubbia ed esso viene appunto riferito « sub judice » nei principali trattati (v. p. es. Gmelin-Kraut anorg. Chem 7ª ed., V. I, pag. 40).

In un precedente lavoro (¹) mediante l'esame delle polveri cristalline coi raggi X è stata dimostrata la non esistenza del sottossido di argento e si è chiaramente constatato che già all'inizio della riduzione di Ag_2O si forma argento metallico.

Nel presente lavoro a seguito di queste ricerche sui sottossidi viene riferito sulla non esistenza del sottossido di nichelio; si deve osservare che l'esistenza di questa sostanza appare teoricamente assai più verosimile di quella del sottossido di argento perchè mentre in questo bi-

(¹) *G. R. Levi* e *A. Quilico:* Sulla non esistenza del sottossido di argento. Questa Gazzetta, 54 598 (1924).

sogna supporre l'ossigeno tetravalente o l'argento bivalente nel caso dell'Ni_2O si dovrebbe semplicemente ammetter l'esistenza del nichelio monovalente, come si è già constatato in altri composti di questo metallo. Il nichelio monovalente forma appunto un ponte di passaggio dall'8° gruppo al 1° gruppo del sistema periodico.

I metodi di preparazione del sottossido di nichelio finora descritti si basano sulla riduzione dell'ossido o sulla ossidazione del metallo finamente diviso.

Tupputi ([2]) e più recentemente Glaser ([3]) riscaldando fortemente il nichelio ridotto e raffreddandolo bruscamente in atmosfera di ossigeno hanno ottenuto un prodotto della composizione centesimale Ni_2O.

Per riduzione degli ossidi nichelici (Ni_2O_3 ; Ni_3O_4) Muller ([4]) e Glaser (loc. cit.) hanno ottenuto un prodotto corrispondente alla formula Ni_2O; in corrente di idrogeno secco, secondo Glaser, dagli ossidi superiori si passa ad NiO e da questo sopra 230° ad Ni_2O : una ulteriore riduzione di quest'ultimo non avverrebbe che sopra 300°.

Abbiamo ripetuto le esperienze di Glaser partendo dal nichelio e dall'ossido ed abbiamo avuto risultati dal punto di vista analitico perfettamente concordanti con quelli da lui indicati. Per riduzione prolungata di un ossido Ni_3O_4 in corrente di idrogeno a 240-250° si è avuto un prodotto con 87,34 % di Ni : calcolato per Ni_2O 88,01 ; calcolato per NiO 78,58 % (Glaser aveva ottenuto 87,47 % Ni). Anche per quanto riguarda le esperienze di ossidazione del nichelio i risultati ponderali concordano sostanzialmente con quelli di Glaser.

Noi abbiamo sperimentato col metodo delle polveri cristalline irregolarmente orientate ([5]) e con raggi X provenienti da un anticatodo di rame cinque diversi preparati :

1) Nichelio finamente diviso, ridotto ottenuto in corrente di idrogeno dal suo ossido NiO.

2) Un prodotto ottenuto per riduzione di Ni_3O_4 sec. Glaser come sopra indicato ed avente 87.34 %. Ni e quindi corrispondente quasi esattamente ad Ni_2O (per esso si calcola $Ni_{1,93}O$).

3) Un prodotto ottenuto dal nichelio ridotto, scaldandolo a 1000° ed immergendolo in atmosfera fredda di ossigeno; il prodotto aveva 85,20 % di Ni e conteneva cioè più ossigeno di quanto corrisponda alla formula Ni_2O precisamente $Ni_{1,57}O$.

([2]) Ann. Chim. Phys., 79, 153 (1841). ([3]) Zeit. anorg. Chem., 36. 19, (1903). ([4]) Pogg. Ann., 136, 59 (1869). ([5]) Pel dispositivo sperimentale usato v. *G. R. Levi*: Struttura dei carbonati basici di magnesio. Ann. Chim. Appl., 14, 265 (1924).

4) un prodotto ottenuto per incipiente riduzione sec. Glaser come sopra in 2) e contenente 80,06 % di Ni (composizione $Ni_{1,09}O$).

5) Un campione di ossido NiO puro.

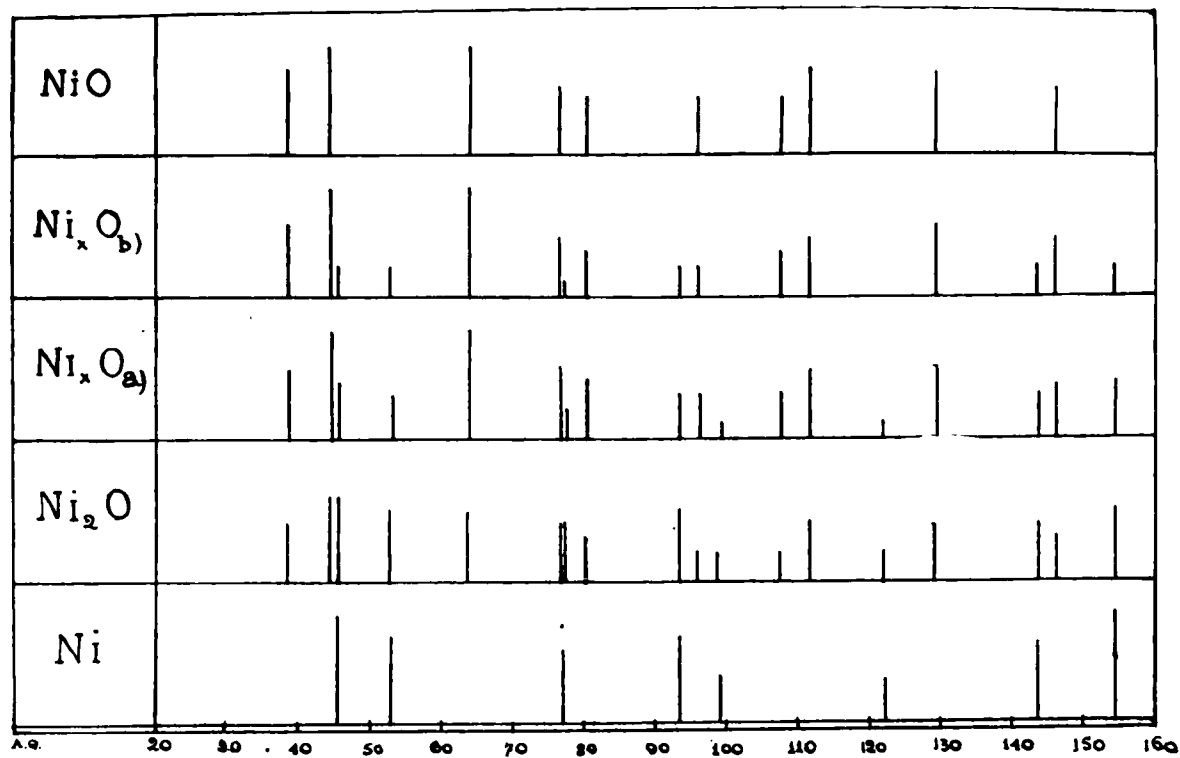
I risultati ottenuti son confrontati nella tabella e nel diagramma: dal confronto appare evidente come in tutti e cinque i prodotti non compaiono che le linee caratteristiche del nichelio e dell'ossido NiO; nel caso del prodotto $Ni_{1,09}O$ contrassegnato con Ni_xO *b*) non compaiono due linee più deboli del nichelio (11 e 14) perchè esso è in quantità relativamente piccola rispetto all'ossido NiO.

N°.	Preparato 1		Preparato 2		Preparato 3		Preparato 4		Preparato 5	
	Ni		Ni_2O		Ni_xO *a*)		Ni_xO *b*)		NiO	
	Θ oss.	I	Θ oss.	I	Θ oss	I	Θ oss.	I	Θ oss.	I
1	—	—	38.2	m	38.8	mf	38.4	mf	38.5	f
2	—	—	44.2	f	44,8	ff	44.5	ff	44.6	ff
3	45.5	ff	45.4	f	45.8	m	45.4	d	—	—
4	53,0	f	52,6	mf	53.2	md	52.8	d	—	—
5	—	—	63,7	mf	64.0	ff	64.0	ff	64.2	ff
6	—	—	76.2	m	76.8	mf	76.5	m	76.6	mf
7	77.2	mf	77.0	m	77.5	d	77.0	dd	—	—
8	—	—	80.0	md	80.4	m	80.4	md	80.6	m
9	93.6	f	93.2	mf	93.5	md	93,5	d	—	—
10	—	—	95.5	d	96.0	md	95.8	d	96.0	m
11	99.2	md	98,8	d	99.2	dd	—	—	—	—
12	—	—	107.2	d	107.8	md	107.5	md	107.8	m
13	—	—	111.4	m	111.8	mf	111.6	m	111.8	f
14	122,2	md	121.8	d	122.0	dd	—	—	—	—
15	—	—	129.0	m	129.5	mf	129.2	mf	129.4	f
16	143.8	f	143.5	m	144.0	md	143.8	d	—	—
17	—	—	146.0	md	146.2	m	146.0	m	146.2	mf
18	154.6	ff	154.2	mf	154.5	m	154.4	d	—	—

Le letture della tabella sono espresse in gradi; le abbreviazioni delle intensità sono ff molto forte; f forte; mf medio forte; m medio; md medio debole; d debole; dd debolissimo.

Nella tavola allegata sono riportati i fotogrammi ottenuti con Ni; NiO; Ni_2O; quest'ultimo è messo successivamente accanto e quelli di Ni e NiO per rendere più evidente la coincidenza delle linee del supposto sottossido con quelle dei suoi componenti. I numeri della figura corrispondono a quelli della tabella.

Pel preparato $Ni_{1,57}O$ contrassegnato con Ni_xO *a*) avuto ossidando il nichelio si sarebbe avuta una riproduzione del fotogramma sostanzialmente eguale e perciò è stata omessa; solo sarebbero risultate un po' più intense le linee dell'NiO in confronto a quelle del nichelio metallico.

NiO
Ni x Ob)
Ni x Oa)
Ni2O
Ni
A.Q.
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160

Pel preparato contrassegnato con Ni_xO *b*) dove $x = 1{,}09$ dato il basso tenore in nichelio del preparato, la riproduzione sarebbe stata meno chiara mentre pel caso in figura la coincidenza appare evidentissima e completa.

Nella figura l'altezza dei singoli tratti indica l'intensità delle diverse linee e la loro posizione è corrispondente alla lettura in gradi.

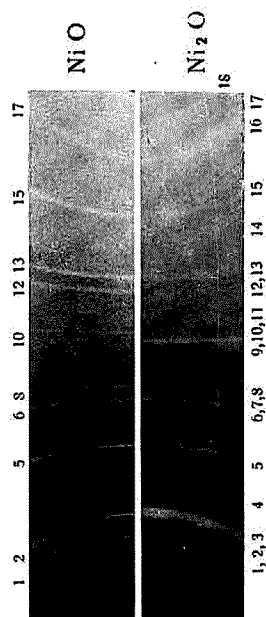
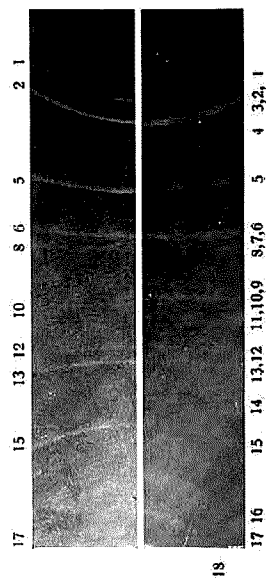
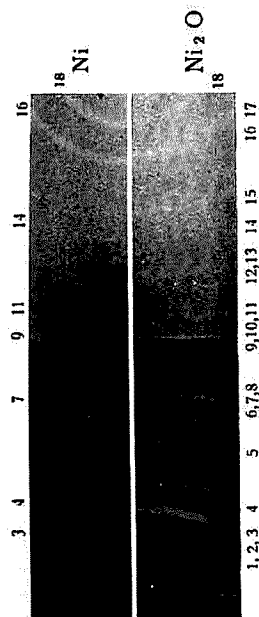
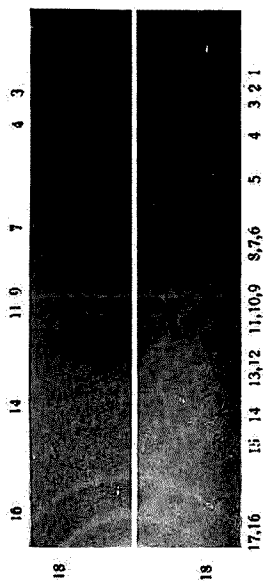
Non abbiamo creduto di calcolare il reticolo cristallino del nichelio e dell'ossido NiO dato che il nostro scopo era differente e che ciò è già stato fatto da precedenti autori [6] i quali hanno trovato in entrambi i casi reticoli cubici a facce centrate Ni 3,54 Å; NiO 4,18 Å.

E' verosimile che l'ossido di nichelio dia, sia pure assai parzialmente, soluzioni solide col metallo e che si verifichi anche qui la formazione di un eutectico come è ben noto per $Cu—Cu_2O$ ma non risulta che ciò sia stato finora riscontrato nè i nostri mezzi sperimentali ci hanno permesso di approfondire questa questione; si deve però osservare che in base ai risultati di questo lavoro resta stabilito che i componenti del sistema da prendere in esame sono Ni—NiO e non $Ni—Ni_2O$ come sarebbe stato verosimile supporre dalle precedenti cognizioni in argomento.

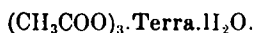
Riassumendo: per riduzione parziale dell'ossido di nichelio NiO e per ossidazione parziale del nichelio metallico si ottengono dei prodotti che sono miscele di Ni ed NiO: nei fotogrammi compaiono infatti le interferenze proprie ai reticoli cristallini di questi componenti e nessun'altra. Il supposto sottossido di nichelio, almeno coi metodi fin qui dati per la sua preparazione, deve considerarsi indubbiamente come non esistente ed essere cancellato dalla lista dei composti definiti.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Luglio 1924.

(6) *Hull*, Phys. Rev., **17**, 571 (1921); *Davey* e *Hoffmam*, Phys. Rev., **15**, 333 (1920); *Hedvall*, Z. anorg. Chem., **120**, 327 (1922).

G. R. LEVI e G. TACCHINI - Sulla non esistenza del sottossido di nichel.

CANNERI G. — Acetati delle terre con basi organiche.

E' noto come uno dei tanti metodi adoperati per il frazionamento del gruppo dei metalli delle terre rare sia fondato sopra la cristallizzazione frazionata degli acetati. Gli elementi delle terre dànno con l'acido acetico composti tutti isomorfi fra di loro e la formula generale che li rappresenta è:

$$(CH_3COO)_3.Terra.H_2O.$$

Solo per l'acqua di cristallizzazione esiste disparità fra i diversi elementi.

Mediante la cristallizzazione frazionata degli acetati, Postius ([1]) da una miscela di terre ittriche ed erbiche, ha potuto separare l'erbio dal didimio e samario e le altre terre che restano nelle acque madri. Sopra questo metodo è perciò fondata la separazione dell'erbio dal samario.

Una delle difficoltà che rende difficile l'impiego di questo metodo di frazionamento è la straordinaria solubilità in acqua di questi sali le cui soluzioni diventano facilmente sciroppose e difficilmente cristallizzabili frazionatamente.

Per ovviare a questa difficoltà, che si presenta tutte le volte che si adoperano sali molto solubili, si ricorre alla formazione di un sale doppio delle terre con un elemento che sia meno solubile del sale semplice. Nel caso degli acetati non si può ricorrere ad un artificio del genere poichè non si conoscono sali doppi degli acetati delle terre con quelli degli altri elementi del sistema periodico.

Qualche tentativo da me fatto in proposito sia coi mono che coi bivalenti è riuscito completamente infruttuoso tanto da potere escludere che, almeno nelle condizioni ordinarie d'esperienza, si ottengano prodotti di addizione del genere. Alcune basi organiche sono tuttavia capaci di modificare il comportamento delle soluzioni degli acetati delle terre alla cristallizzazione. Tra queste abbiamo sperimentato la guanidina e l'urea in soluzione leggermente acetica. Ambedue queste basi si combinano con gli acetati delle terre per formare prodotti di addizione ben cristallizzati. L'aggiunta dell'urea, però, rende ancora più difficoltosa

([1]) Diss. Mnnehen Polyteck, II, 30 (1922).

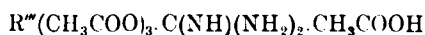
la cristallizzazione frazionata per la grande tendenza che conferisce alla soluzione a soprasaturarsi. Per questo è da escludersi senz'altro la utile applicazione di un metodo di frazionamento fondato sopra la formazione di composti di addizione degli acetati delle terre con questa base.

La guanidina, al contrario dell'urea, conferisce al sale doppio che prende origine la sua particolare tendenza a cristallizzare in belle forme ben definite.

Dalle soluzioni degli acetati delle terre contenenti acetato di guanidina si separano bei prismi allungati probabilmente monoclini. Questi sali sono tra loro isomorfi. Le terre trivalenti del gruppo del cerio e l'ittrio danno luogo ad un composto definito che si può rappresentare con lo chema:

$$R'''(CH_3COO)_3 . C(NH)(NH_2)_2 . CH_3COOH$$

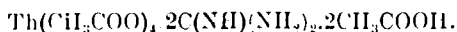
dove

$$R''' = Ce, La, Nd, Pr, Y$$

Per una soluzione contenente un eccesso di acetato di guanidina ho ottenuto nel caso del Nd anche un secondo tipo di combinazione che corrisponde allo schema:

$$R'''(CH_3COO)_3 . 2C(NH)(NH_2)_2 . 2CH_3COOH$$

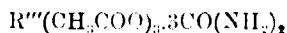
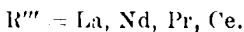
e che fa prevedere l'esistenza di una seconda serie di sali isomorfi nei quali una molecola di acetato della terra è combinata con 2 di acetato di guanidina. La forma cristallina del sale di Nd che viene descritto più avanti è essenzialmente diverso da quella che si riscontra nei sali appartenenti alla prima serie.

Il torio di cui ho voluto a questo proposito paragonare il comportamento con gli elementi che sempre accompagna nei minerali, si combina con l'acetato di guanidina sotto forma di tavole prismatiche a base quadrata poco solubili che corrispondono alla formula:

$$Th(CH_3COO)_4 . 2C(NH)(NH_2)_2 . 2CH_3COOH.$$

L'urea si combina con gli acetati delle terre secondo uno schema unico sotto forma di cristalli prismatici molto sviluppati e mal conformati che si ottengono solo per lentissima cristallizzazione nella soluzione evaporata spontaneamente all'aria:

$$R'''(CH_3COO)_3 . 3CO(NH_2)_2$$

dove

$$R''' = La, Nd, Pr, Ce.$$

L'acetato di torio non ha alcuna tendenza a combinarsi con l'urea.

Lo studio degli acetati doppi con la guanidina non presenta soltanto un certo interesse dal punto di vista delle relazioni che legano in questo tipo di combinazione gli elementi del gruppo delle terre con alcune basi organiche; ma si presta anche alla valutazione della convenienza o meno di un metodo relativamente spedito e di tecnica facile per la separazione delle terre fra di loro.

E' con questo scopo che dopo avere caratterizzato questi sali ho eseguito un tentativo di frazionamento sopra il gruppo delle terre ceriche adoperando l'acetato di guanidina in soluzione debolmente acetica.

I risultati di questo tentativo non hanno invero carattere definitivo poichè il frazionamento è stato eseguito con una massa troppo piccola di materiale a disposizione, per potere essere suddivisa in un numero sufficientemente grande di frazioni. I risultati ottenuti mostrano tuttavia come questo metodo possa essere utilizzato con probabilità di successo nel frazionamento del gruppo delle terre ceriche.

Che il frazionamento abbia luogo si è potuto mettere in evidenza mediante il controllo spettroscopico delle frazioni successive ed anche mediante la determinazione del peso atomico.

Il torio si separa quasi quantitativamente nella prima cristallizzazione poichè l'acetato doppio di torio e guanidina è di gran lunga meno solubile di tutti gli altri sali corrispondenti delle terre.

Successivamente è il lantanio che cristallizza. poi il cerio ed infine il didimio.

Data la piccola quantità di sostanza a mia disposizione ho trascurata la frazione di coda, ricca di didimio, poichè vano sarebbe stato qualsiasi tentativo di sdoppiamento. Ho rivolto invece l'attenzione alla possibilità di liberare il lantanio dal didimio nella frazione di testa dopo avere eliminato il cerio.

Effettivamente dopo poche diecine di cristallizzazioni ho ottenuto alcuni decigrammi di cristalli perfettamente bianchi. L'esame spettroscopico della soluzione concentrata di essi rivelano leggere tracce delle righe spettrali del didimio. E' rimarchevole a questo proposito il fatto che delle righe spettrali che compaiono nelle frazioni ricche di lantanio prevalgono quelle spettanti allo spettro del praseodimio. Questo fatto per cui il lantanio trascina seco il praseodimio a preferenza del neodimio nel frazionamento delle terre ceriche non è nuovo ma fu riscontrato e largamente utilizzato da Auer von Welsbach nel suo classico metodo di frazionamento dello stesso gruppo delle terre mediante i doppi nitrati.

PARTE SPERIMENTALE.

Acetato doppio di cerio e guanidina $Ce(CH_3COO)_3C(NH)(NH_2)_2.HC_3COOH$.

L'acetatoce roso si prepara sciogliendo l'idrato ceroso in acido acetico concentrato. Si ottiene un liquido limpido che per concentrazione lascia separare cristalli prismatici bianchi. Ad una soluzione concentrata di acetato ceroso era aggiunta una soluzione di acetato di guanidina; facendo svaporare a moderato calore e concentrando successivamente nel vuoto si separano bei prismi molto rifrangenti. Questi cristalli sono molto solubili in acqua e lentamente solubili in alcool; sono invece insolubili in etere.

L'analisi è stata eseguita dosando la terra per calcinazione diretta del sale, l'azoto nel fornello a combustione. L'acido acetico fu dedotto per differenza.

	trov. %:	Ce 32,42;	CN_3H_5 13,1;	CH_3COOH 53,92.
per $Ce(CH_3COO)_2$ $(CH_3COO)(NC_2.NH_2)$ calc.	:	32,22;	13,56;	54,22.

Acetato doppio di lantanio e guanidina $La(CH_3COO)_3(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$.

Si ottiene facendo cristallizzare insieme due soluzioni egualmente concentrate di acetato della terra e acetato di guanidina, si separa in bei prismi trasparenti. E' solubile come il precedente in acqua e leggermente in alcool; insolubile in etere.

	trov. %:	La 32,61;	CN_3H_5 12,8;	CH_3COOH 55,8.
per $La(CH_3COO)_3$ $C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$ calc.	:	32,03;	13,6;	54,38.

Acetato doppio di neodimio e guanidina $Nd(CH_3COO)_3.C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$.

Si ottiene come i precedenti cristallizzato in prismi. E' colorato in rosa carnicino a riflessi violacei. Si è potuto ottenere per cristallizzazione della soluzione concentrata dei due acetati. Il neodimio che ha servito per la preparazione di questo sale non era rigorosamente esente di praseodimio. Lo si è ottenuto per ulteriore ricristallizzazione di una

porzione molto ricca di neodimio ottenuto in laboratorio per frazionamento del didimio con un metodo finora non adoperato. Il suo peso atomico si aggira intorno a 144.

trov. %: Nd 32,5; CN_3H_5 12,88; CH_3COOH 54,1.

per $Nd(CH_3COO)_2$.
$C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$ calc. : 32,8; 13,44; 53,76.

Acetato doppio di neodimio e guanidina $Nd(CH_3COO)_3.2C(NH)(NH_2)_2.2CH_3COOH$.

Se la soluzione da cui si è separato il sale precedente, contenente cioè un eccesso di acetato di guanidina, si lascia cristallizzare abbandonata a sè, si separano dei prismi tondeggianti, ricchi di facce, che alla analisi risultano costituiti dalla combinazione di una molecola di acetato di neodimio con 2 molecole di acetato di guanidina.

trov. %: Nd 25,7 ; CN_3H_5 20,7 ; CH_3COOH 53,21.

per $Nd(CH_3COO)_3$.
$2C(NH)(NH_2)_2.2CH_3COOH$ calc. : 25,85; 21,18; 52,96

Acetato doppio di praseodimio e guanidina $Pr(CH_3COO)_3.C(NH)NH_2)_2.CH_2COOH$.

È colorato in verde chiaro. Ben cristallizzato in grossi prismi. Il praseodimio assai puro adoperato per la preparazione di questo composto era proveniente dalla Casa Kahlbaum.

trov. %: Pr 31,96; CN_3H_5 13,3 ; CH_3COOH 53,9.

per $CH_2COO)_3$.
$C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$ calc. : 32,32; 13,54; 54,14.

Acetato doppio di ittrio e guanidina $Y(CH_3COO)_3.C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$

L'ittrio che è stato adoperato per questa preparazione era stato ottenuto in laboratorio ([2]) dal frazionamento delle terre ittriche mediante il solfato doppio di ittrio-tallio. Il suo grado di purezza all'esame spettroscopico era dello stesso ordine di quello ottenuto da Meyer e Wuoriren ([3]). Il suo peso atomico è 84,6.

([2]) Questa Gazzetta, 54, 617 (1924). ([3]) Z. Anorg. Chem., 80, 12 (1923).

La forma cristallina presenta lo stesso aspetto dei precedenti, per cui si può ritenere che anche il sale di ittrio sia isomorfo con tutti gli altri elementi del gruppo del cerio.

trov. %: Y 22,81 ; CN_3H_5 14,9 ; CH_3COOH 61,8.

per $Y(CH_3COO)_3$.
$C(NH)(NH_2)_2.CH_3COOH$ trov. : 23,12 ; 15,38 ; 61,5.

Acetato doppio di torio e guanidina $Th(CH_3COO)_4.2C(NH)(NH_2)_2.2CH_3COOH$.

Si ottiene con un procedimento che differisce lievemente da quello che ha servito per ottenere i sali precedenti, perchè l'acetato di torio è poco solubile e dalle sue soluzioni fredde si separa per riscaldamento sotto forma di sale basico. Perciò occorre aggiungere ad una soluzione acida di acetato di guanidina la quantità corrispondente di idrato di torio di fresco precipitato e concentrare su acido solforico in essiccatore a vuoto. Si ottiene così il composto ben cristallizzato in prismi tabulari quadrangolari. La formula si scosta da quella che compete alle terre trivalenti e si differenzia per il fatto che ad una molecola di acetato di torio si combinano 2 molecole di acetato di guanidina.

trov.%: Th 32,74; CN_3H_5 16.1 ; CH_3COOH 50,61.

per $Th(CH_3COO)_4$.
$2C(NH)(NH_2)_2.2CH_3COOH$ calc. : 32,87; 16,71; 50,42.

Acetato doppio di cerio e urea $Ce(CH_3COO)_3.3CO(NH_2)_2$.

Si separa con estrema lentezza lasciando all'aria una soluzione concentrata di acetato di cerio contenente la minore quantità possibile di urea. Si ottengono in tal modo dei grossi cristalli prismatici mal conformati, molto solubili in acqua.

L'analisi del sale è stata eseguita con procedimenti del tutto simili a quelli adoperati per i sali doppi con la guanidina.

trov. %: Ce 28.4 ; CON_2H_4 36,08 ; CH_3COOH 35,71.

per $Ce(CH_3COO)_3$.
$3CO(NH_2)_2$ calc. : 28.2 ; 36.1 : 35,6.

Acetato doppio di lantanio e urea $La(CH_3COO)_3.3CO(NH_2)_2$.

Ha un aspetto simile al precedente e si ottiene in modo del tutto analogo. Anche di questo sale, sebbene più facilmente cristallizzabile

del primo, non è facile rendersi conto almeno approssimativamente della forma cristallina.

	trov. %:	La 28,23 ;	CON_2H_4 36,41 ;	CH_3COOH 35,36.
per $La(CH_3COO)_3$. $3CO(NH_2)_2$	calc. :	28,03 ;	36,3 ;	35,7.

Acetato doppio di neodimio e urea $Nd(CH_3COO)_3.3CO(NH_2)_2$.

Per la preparaziooe di questo sale ho adoperato lo stesso prodotto che mi ha servito per ottenere l'acetato doppio con la guanidina.

E' di colorazione rosa violaceo cristallizzato in prismi grossi mal conformati, molto probabilmente è isomorfo con i due precedenti i quali alla loro volta sono isomorfi fra di loro.

	trov. %:	Nd 28,56 ;	CON_2H_4 34,9 ;	CH_3COOH 35.6.
per $Nd(CH_3COO)_3$. $3CO(NH_2)_2$	calc. :	28,74 ;	35,33 ;	35,93.

Firenze. — Laboratorio di chimica inorganica e chimica-fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Agosto 1924.

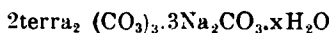
CANNERI G. — Sui carbonati doppi di guanidina coi metalli delle terre rare.

E' noto che i carbonati delle terre rare si ottengono per aggiunta di carbonati alcalini alle soluzioni delle terre, sotto forma di masse gelatinose che vanno assumendo la forma cristallina a misura che permangono sospese nell'acqua madre specialmente se questa è ricca del mezzo precipitante. Si formano così dei composti definiti tra i carbonati delle terre e i carbonati alcalini.

Fu R. J. Meyer (1) che pose per primo in rilievo tali interessanti combinazioni tra i carbonati di sodio potassio e ammonio con quelli dei metalli del gruppo del cerio. Recentemente il prof. Zambonini (2)

(1) Z. Anorg. Allgem. Chem., 41, 97 (1904). (2) Questa Gazzetta, 53 (1924).

in collaborazione col Dr. Carobbi ha ripreso in esame i carbonati doppi col sodio cui Meyer aveva assegnata la formula generale:

$$2terra_2 (CO_3)_3.3Na_2CO_3.xH_2O$$

dimostrando che il carbonato sodico si comporta nei riguardi della reazione con le terre in modo analogo agli altri carbonati alcalini e che la formula da assegnarsi ai carbonati doppi di sodio coi metalli del gruppo del cerio non è quella ad essi assegnata da Meyer ma quella in cui il rapporto di combinazione tra i due carbonati è 1:1.

Questi carbonati doppi sono stati preparati addizionando le soluzioni dei nitrati delle terre di soluzioni concentrate e fredde di carbonato sodico. In queste condizioni il precipitato dapprima gelatinoso che si separa stando in contatto con l'acqua madre, va mano mano diminuendo di volume ed assumendo la forma cristallina. In tutte le loro esperienze gli Autori constatarono che la precipitazione del lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, samario avveniva quantitativamente.

Il criterio dell'analogia secondo cui i carbonati dei metalli alcalini possono sotto un certo aspetto avvicinarsi ai carbonati delle basi organiche mi ha spinto a cimentare i carbonati delle terre col carbonato di guanidina.

I risultati di alcune esperienze che vengo ad esporre mi sono parsi degni di rilievo anche per l'eventuale impiego del carbonato di guanidina nel frazionamento delle terre rare il cui problema interessa vivamente la chimica minerale.

Se ad una soluzione del sale delle terre si aggiunge una soluzione di carbonato di guanidina si ottiene un precipitato gelatinoso che diminuisce col tempo di volume e si trasforma lentamente in un precipitato microcristallino pesante. Il precipitato è costituito dal carbonato della terra completamente esente di base organica. Si nota a questo riguardo una prima differenza di comportamento nei confronti dei carbonati alcalini. Pur lasciando lunghissimo tempo a digerire nel carbonato di guanidina il carbonato della terra non si riscontra alcuna tendenza alla formazione di carbonati doppi. Il liquido nel quale è rimasto sospeso il precipitato non contiene che tracce di terra.

Se la concentrazione del carbonato di guanidina assume un valore straordinariamente grande rispetto a quella della terra, se cioè si sospendono gli idrati delle terre nella soluzione satura a freddo di carbonato di guanidina una quantità notevole del precipitato viene disciolto. Ripetendo l'operazione varie volte si può arricchire il liquido fino ad ottenere una soluzione satura dalla quale dopo un certo tempo si

separa una sostanza ben cristallizzata in prismi che non sono altro che prodotti di addizione del carbonato di guanidina con quelli delle terre. La formula che spetta a questi sali è la seguente:

$$R'''_2(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$$

dove R'''=La—Nd—Pr—Y— ecc.

Per il thorio che sotto questo riguardo si comporta come le terre trivalenti si ottiene lo schema corrispondente:

$$Th(CO_3)_2.3(CN_3H_6)_2CO)_3.4N_2O$$

Il comportamento dei carbonati delle terre di fronte al sale corrispondente di guanidina porta a considerare l'opportunità dell'impiego di un metodo di frazionamento delle terre fondato sopra la diversa solubilità dei carbonati delle terre nel carbonato di guanidina. Come tutti i metodi di frazionamento sono fondati sopra la diversa basicità delle terre rare così anche questo si fonda sopra la diversa basicità delle terre e ciò che è lo stesso sulla diversa tendenza a formare i complessi carbonati delle terre rare.

Onde avere una idea delle probabilità di successo che un metodo del genere può presentare ho determinato i valori relativi della solubilità dei carbonati di alcuni degli elementi del gruppo del cerio in soluzioni sature di carbonato di guanidina alla stessa temperatura.

A questo scopo quantità corrispondenti dei solfati dei diversi elementi, dei quali è stata controllata preventivamente la composizione centesimale, era posto a reagire con volumi uguali di soluzione satura di carbonato di guanidina.

I risultati ottenuti mostrano che esiste una differenza rimarchevole della solubilità dei carbonati delle terre nella soluzione satura di carbonato di guanidina. Questa differenza permette di ordinare secondo l'ordine seguente: yttrio, neodimio, praseodimio, cerio, lantanio; che corrisponde a quello secondo il quale gli stessi elementi vengono ordinati al crescere della basicità.

Un metodo di frazionamento delle terre ceriche presenta perciò quelle probabilità di successo che tutti i metodi possiedono compatibilmente con la differenza di basicità tra i diversi elementi che si cerca di separare e con la convenienza pratica del metodo. A questo riguardo giova porre in rilievo il vantaggio di potere effettuare il recupero del solvente ponendo a servizio la spiccatissima capacità di cristallizzazione

del carbonato di guanidina che può essere indefinitamente utilizzato nel ciclo delle operazioni

PARTE SPERIMENTALE.

Carbonato di lantanio e guanidina $La_2(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$.

Ad una soluzione satura di carbonato di guanidina, raffreddata sotto l'acqua corrente, era aggiunta una certa quantità di idrato di lantanio di fresco preparato. Il tutto era posto in una bottiglia a tappo smerigliato e agitato per un'ora mediante agitatore meccanico. Separata per filtrazione alla pompa la parte solida era cristallizzata dal liquido la massima parte del carbonato di guanidina sul quale era ripetuta la saturazione con nuovo idrato di lantanio, e così ripetutamente fino ad ottenere una soluzione così ricca della terra che abbandonata a sè dopo poco tempo lasciava cristallizzare i prismi allungati costituenti il carbonato doppio.

E' un sale bianco, che trattato con acqua si decompone per effetto dell'idrolisi dando luogo ad una massa polverulenta di carbonato di lantanio.

L'analisi fu eseguita determinando la terra per calcinazione diretta del sale, dosando la guanidina mediante il fornello a combustione e raccogliendo l'azoto. L'anidride carbonica totale era determinata sopra un campione a parte sul quale veniva prima dosata l'acqua di cristallizzazione.

		La	CN_3H_5	CO_2	H_2O
	trov. %:	25,8;	33,5;	35,7;	5,3.
per $La_2(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$	calc. :	26,2;	32,8;	34,2;	6,8.

Carbonato di neodimio e guanidina $Nd_2(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$.

E' colorato in rosa violaceo, cristallizzato in prismi che sfioriscono all'aria. E' stato ottenuto ripetutamente per saturazione di una soluzione di carbonato di guanidina con idrato di neodimio di fresco precipitato.

Il neodimio adoperato per la preparazione di questo sale non era rigorosamente puro poichè conteneva, all'analisi spettrale, quantità evidenti di praseodimio. Il suo peso atomico si aggirava tuttavia intorno a 144.

Presenta come il precedente carattere di instabilità di fronte all'acqua che lo scinde nei due carbonati.

trov. %: Nd 27 ; CN_3H_5 32,03; CO_2 32,42; H_2O 7,45.

per $Nd_2(CO_3)_3$.
$3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$ calc. : 27,5; 32,74; 33,06; 6,7.

Carbonato di praseodimio e guanidina $Pr(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$.

L'aspetto del sale di gnanidina e praseodimio è identico a quello del precedente eccetto che per il colore che nel caso del praseodimio possiede una leggerissima tinta verde.

Si è potuto preparare seguendo il solito metodo di saturazione del carbonato di guanidina con l'idrato della terra.

trov. %: P_2 25,3 ; CN_3H_5 34 ; CO_2 32,7 ; H_2O 5,9.

per $Pr_2(CO_3)_3$.
$3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$ calc. : 26,4 ; 32,9 ; 33,9 ; 6,7.

Carbonato di yttrio e guanidina $Y_2(CO_3)_3.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$.

E' colorato in bianco e si presenta nei soliti prismi ben conformati. Come i precedenti si separa dalla soluzione concentratissima di idrato nel carbonato di guanidina. Tra i sali corrispondenti è quello che si ottiene con più facilità degli altri in virtù della maggiore solubilità dell'idrato di ittrio nel carbonato di guanidina. Questa differenza marcata è quella che permette di indicare un metodo di separazione dell'ittrio dalle terre ceriche mediante l'impiego di carbonato di guanidina.

trov. %: Y 19,52; CN_3H_5 36,5 ; CO_2 36,9 ; H_2O 7,08.

per $Y_2(CO_3)_3$.
$3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$ calc. : 18,6 ; 36,32; 37,58; 7,50.

Carbonato di thorio e guanidina $Th(CO_3)_2.3(CN_3H_6)_2CO_3.4H_2O$.

L'idrato di thorio come gli idrati delle terre trivalenti si scioglie abbondantemente nelle soluzioni sature di carbonato di guanidina. Dopo aver per cristallizzazione separato il forte eccesso di carbonato si ottiene un liquido madre dal quale si separano numerosi, piccoli cristalli

cubici che costituiscono il prodotto di addizione tra il carbonato di guanidina e quello di thorio.

Quanto alle sue proprietà per nulla si discosta dalle terre trivalenti.

		Th	CN_3H_5	CO_2	H_2O
	trov. %:	23,94;	35,9 ;	30,36;	9.
per $Th(CO_3)_2 . 3(CN_3H_6)_2CO_3 . 4H_2O$	calc. :	24,27;	35,55;	30,40;	9,78.

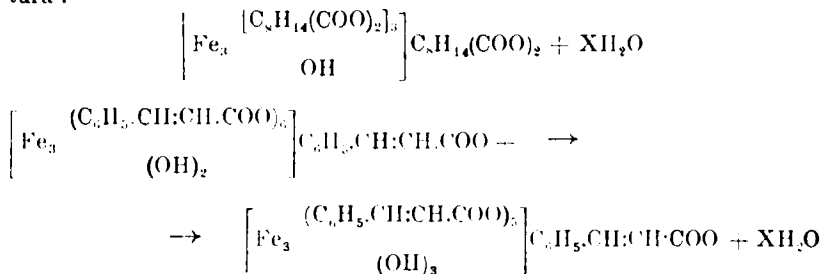
Firenze. — Lab. di chim. inorg. e chim. fisica del R. Istituto di Studi Superiori. Agosto 1924.

SCAGLIARINI G. e AIROLDI A. — Del vanadio trivalente.

Sono note le analogie che il vanadio, nella forma VX_3, presenta con il ferro e il cromo trivalenti; tali analogie manifeste nei composti inorganici si estendono anche ai numerosi complessi organici di questi metalli. Possiamo ricordare i composti con gli acidi ossalico, cianidrico solfocianico, già da tempo conosciuti e gli altri più recentemente preparati da G. A. Barbieri con l'urea (1). Le ricerche del Weiland (2) e del Werner (3) sugli acetati basici di cromo e di ferro e quelle più recenti di G. A. Barbieri (4) sui formiati di vanadio e di ferro misero in luce numerosi complessi di costituzione analoga in cui è caratteristica la presenza di un ione polinucleato, nel quale l'elemento metallico entra costantemente con tre atomi. In seguito Weiland e Paschen (5) prepararono dei complessi organici del ferro trivalente con gli acidi canforico e cinnamico a cui attribuirono le segnenti formule di struttura:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} [C_8H_{14}(COO)_2]_3 \\ OH \end{matrix}\right] C_8H_{14}(COO)_2 + XH_2O$$

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_6H_5.CH:CH.COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] C_6H_5.CH:CH.COO - \longrightarrow$$

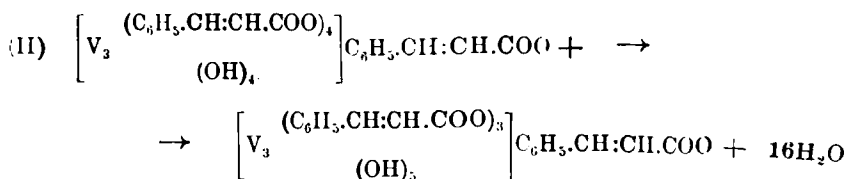
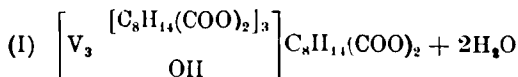
$$\longrightarrow \left[Fe_3 \begin{matrix} (C_6H_5.CH:CH.COO)_5 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] C_6H_5.CH:CH\cdot COO + XH_2O$$

(1) Rend. accad. Lincei. **24**, 1. 435 (1915). (2) Ber., **41**, 3236 (1908); **42**, 2997 (1909); **43**, 2144 (1910); Z. anorg. allgem. Chem., **66**, 157 (1910); **67**. 167-250 (1910). (3) Ber., **41**, 3447 (1908). (4) Rend. accad. Lincei, **25**, 1, 723 (1916). (5) Z. anorg. allgem Chem., **92**, 81 (1915).

Basandoci sulle analogie di comportamento del vanadio con i sali di ferro, come più sopra abbiamo riferito, si è tentato di preparare nuovi complessi organici del vanadio con l'acido canforico e con l'acido cinnamico.

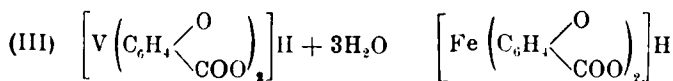
Siamo riusciti difatti ad avere sali analoghi del vanadio con gli acidi sopraricordati cui attribuiamo rispettivamente le formule qui sotto riportate:

$$\text{(I)} \quad \left[V_3 \begin{matrix} [C_8H_{14}(COO)_2]_3 \\ OH \end{matrix}\right] C_8H_{14}(COO)_2 + 2H_2O$$

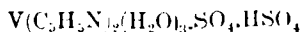
$$\text{(II)} \quad \left[V_3 \begin{matrix} (C_6H_5.CH{:}CH.COO)_4 \\ (OH)_4 \end{matrix}\right] C_6H_5.CH{:}CH.COO + \quad \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad \left[V_3 \begin{matrix} (C_6H_5.CH{:}CH.COO)_3 \\ (OH)_5 \end{matrix}\right] C_6H_5.CH{:}CH.COO + 16H_2O$$

Mentre il canforato di vanadi-canforile corrisponde esattamente al canforato di ferri canforile di Weiland, il nostro cinnamato di vanadi-cinnamile è più basico del corrispondente complesso di ferro del Weiland.

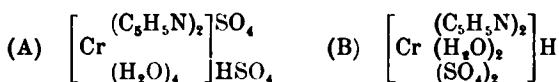
Un altro sale complesso del vanadio preparato facendo agire sul solfato di V··· il salicilato d'ammonio ci ha dato risultati analitici che conducono alla formula (III) molto simile a quella assegnata da Weiland e Herz al corrispondente sale di ferro ([6]).

$$\text{(III)} \quad \left[V\left(C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COO \end{matrix}\right)_2\right] H + 3H_2O \qquad \left[Fe\left(C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COO \end{matrix}\right)_2\right] H$$

Se non chè mentre questo ultimo è salificabile e può dare un sale potassico, tale salificazione non avviene con l'acido vanadi-salicilico; abbiamo provato infatti di ottenere il sale di ammonio, di potassio, di litio, ma sempre con risultato negativo.

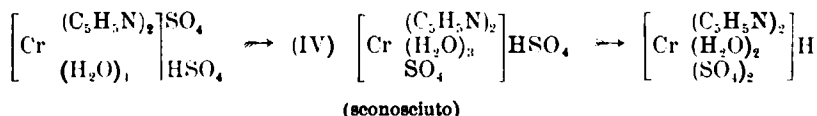
Partendo sempre dal solfato di V··· abbiamo infine potuto ottenere un complesso di vanadio e piridina cui spetta la formula bruta:

$$V(C_5H_5N)_2(H_2O)_3.SO_4.HSO_4$$

([6]) Ann., **400**. 221 (1913).

Secondo lo schema di Werner la sua costituzione può essere messa in chiaro riferendosi a composti simili del cromo e fra questi ad un solfato di cromo e piridina a cui Pfeiffer [7] attribuisce la formula (A) per riscaldamento esso perde due molecole di acqua per dare (B).

$$(A)\quad \left[Cr\begin{matrix}(C_5H_5N)_2\\ (H_2O)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}SO_4\\ HSO_4\end{matrix} \qquad (B)\quad \left[Cr\begin{matrix}(C_5H_5N)_2\\ (H_2O)_2\\ (SO_4)_2\end{matrix}\right]H$$

Si può supporre perciò che in questa disidratazione si formi un sale intermedio instabile e quindi non ancora isolato; si avrebbe così la serie seguente:

$$\left[Cr\begin{matrix}(C_5H_5N)_2\\ (H_2O)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}SO_4\\ HSO_4\end{matrix} \rightarrow (IV)\ \left[Cr\begin{matrix}(C_5H_5N)_2\\ (H_2O)_3\\ SO_4\end{matrix}\right]HSO_4 \rightarrow \left[Cr\begin{matrix}(C_5H_5N)_2\\ (H_2O)_2\\ (SO_4)_2\end{matrix}\right]H$$

(sconosciuto)

Possiamo considerare anche per il vanadio una simile serie. In tale serie però, non sono stabili i termini estremi, invece il sale intermedio è facilmente isolabile ed è quello appunto da noi preparato.

In appoggio a tale costituzione sta anche il fatto che l'acqua non può venire eliminata neppure nel vuoto cosicchè bisogna ammettere che essa si trovi legata al vanadio a far parte della sua sfera di coordinazione.

Da ultimo nell'intento di preparare il fluoruro di vanadio bivalente si è sottoposta a riduzione elettrolitica una soluzione di fluoruro di vanadile in soluzione fortemente fluoridrica. Il risultato è stato quello di ottenere in modo comodo, rapidissimo. e quasi quantitativo anzichè fluoruro vanadoso, come ci si aspettava, il fluoruro di vanadio trivalente ($VFl_3.3H_2O$) già preparato per altra via da Petersen [8].

PARTE SPERIMENTALE.

Canforato di vanadi-canforile (form. I).

Ad una soluzione di solfato di $V^{\cdots}$ ottenuta riducendo elettroliticamente il solfato di vanadile, venne addizionata una soluzione neutra di canforato di ammonio. Il precipitato microcristallino di colore grigio-verde, dopo essere stato lavato a lungo con acqua calda, fino a totale

(7) Z. anorg. allgem Chem., 31, 430 (1902). (8) J. Prakt. Chem., [2], **40**, 47 (1889).

scomparsa dell'acido solforico nelle acque di lavaggio e anche per allontanare l'acido canforico eventualmente presente data l'acidità della soluzione, venne convenientemente seccato e sottoposto all'analisi:

trov. %: V 15,46; C 47,67; H 6,00.
per $C_{40}H_{61}O_{19}V_3$ calc. : 15,33; 48,09; 6,11.

Cinnamato di vanadi-cinnamile (form. II).

La preparazione è analoga a quella del sale precedente. Per addizione di una soluzione neutra di cinnamato d'ammonio ad una soluzione satura di solfato di V··· si ebbe un precipitato giallo-verde microcristallino che lavato molte volte con acqua bollente, per le ragioni dianzi dette, e seccato venne sottoposto alle prove analitiche:

trov. %: V 14,77; C 46,23; H 4,32.
per $C_{81}H_{104}O_{43}V_6$ calc. : 14,77; 46,91; 5,01.

Il cinnamato di vanadi-cinnamile è insolubile in acqua e negli altri ordinari solventi e però non si può ulteriormente purificare.

Acido vanadi-salicilico (form. III).

Ad una soluzione concentrata di solfato di V··· ne venne aggiunta una pure concentrata ed in eccesso di salicitato di ammonio: il precipitato di acido salicilico separatosi per l'acidità della soluzione venne filtrato; il liquido restante lasciò depositare dopo un'ora circa un precipitato microcristallino di colore giallo verdastro. I primi prodotti della cristallizzazione vennero trascurati perchè non puri; le analisi vennero eseguite sopra i successivi prodotti di cristallizzazione:

trov. %: V 13,28; C 44,69; H 4,12.
per $C_{14}H_{15}O_9V$ calc. : 13.49; 44,44; 3,96.

L'acido vanadi-salicilico ha struttura microcristallina è giallo chiaro ma alla luce si altera diventando verde e, dopo qualche mese, nero.

Non siamo riusciti ad ottenere sali nè di ammonio, nè di potassio, nè di litio. Il precipitato si scioglie però in potassa, specie se di fresco preparato.

Solfato di vanadio e piridina (form. IV).

Una soluzione satura di solfato di V··· unita ad un eccesso di una soluzione pure satura di solfato neutro di piridina per concentrazione nel vuoto su acido solforico separò, dopo una diecina di giorni circa,

bellissimi cristalli verdi-smeraldo. Questi vennero filtrati, lavati con alcool assoluto e asciugati fra carta da filtro. Dal loro potere riducente con permanganato titolato, si dedusse che in essi il vanadio si trova tutto sotto forma trivalente. Risultati analitici:

	trov. %:	V 10,95;	N 6,36;	SO_4 42,32.
per $V(C_5H_5N)_2(H_2O)_3.SO_4.HSO_4$	calc. :	11.20;	6,15;	42,19.

Trifluoruro di vanadio $VFl_3.3H_2O$.

Per la preparazione di questo sale si è preso come punto di partenza una soluzione di fluoruro di vanadile, ottenuta riducendo con anidride solforosa gr. 12 di anidride vanadica sospesa in una soluzione concentrata di acido fluoridrico. La soluzione così ottenuta, concentrata sino ad assumere la consistenza di un olio, venne sottoposta a riduzione elettrolitica in un recipiente di guttaperca. Gli elettrodi impiegati erano costituiti da lamine di platino di 6 cm^2 ciascuna di superficie; il liquido anodico, separato dal catodico da una membrana di pergamena vegetale, era costituito da una soluzione diluita di acido fluoridrico. La corrente impiegata aveva 2-2,5 Ampères di intensità e 4-5 Volt di f.e.m. Dopo tre-quattro ore di riduzione si separarono sul catodo e sul fondo del recipiente dei cristallini di colore verde scuro che asciugati fra carta da filtro, vennero conservati fuori del contatto dell'aria. Nelle condizioni in cui si opera, cioè in ambiente fortemente fluoridrico, il vanadio precipita quasi quantitativamente allo stato di fluoruro. Il precipitato dà tutte le reazioni del fluoruro di vanadio di Petersen e dal suo potere riducente si deduce che il vanadio si trova tutto sotto forma trivalente. Risultati analitici:

	trov. %:	V 31.51;	Fl 35.28;	H_2O 33,42.
per $VFl_3.3H_2O$	calc. :	31.48;	35.18;	33.33.

La eliminazione dell'acqua ottenuta per riscaldamento della sostanza in ambiente d'azoto avviene in due tempi: a 100° se ne elimina una molecola e le altre due a 140° circa.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1924.

PLANCHER G. e GHIGI Elisa. — Sopra alcuni fenilazofenilpirroli.

Nel corso delle nostre ricerche di quest'anno abbiamo avuto occasione di preparare in discreta quantità ed allo stato di purezza, tanto l'N fenilpirrolo, che l'α-fenilpirrolo e di farne alcuni derivati. Siamo così incidentalmente arrivati ad alcune constatazioni che pubblichiamo subito in questa noticina, perchè servono a rettificare delle notizie sull'N-fenilpirrolo.

Nel confrontare il fenilazo-N-fenilpirrolo descritto da O. Fischer ed Hepp ([1]) con il fenilazo-α-fenilpirrolo di Kothinsky e Soloweitschik ([2]) fummo subito meravigliati pel fatto che il prodotto di Fischer ed Hepp è descritto come fondente a 117° cioè presso a poco alla stessa temperatura che noi abbiamo constatata per il derivato dell'α-fenilpirrolo e corrisponde con questo in tutti gli altri suoi caratteri. Pensammo subito che il prodotto ottenuto da Fischer ed Hepp non fosse altro che benzolazo-α-fenilpirrolo, in quanto che il pirrolo con cui fu preparato, ottenuto per azione del bromobenzolo sul pirrolpotassio, è α-fenilpirrolo generatosi durante la reazione per la ben nota trasposizione di Ciamician. Riserbandoci di verificare questa parte del nostro presupposto in modo diretto, abbiamo potuto indirettamente verificare la nostra supposizione, giacchè trasformando in benzolazoderivato il vero N-fenilpirrolo, da noi preparato secondo il metodo di Kottnitz ([3]) dal mucato di anilina, perfettamente puro e fondente a 61°, ottenemmo un corpo che fonde a 49-50° (anzichè a 117°) e che è di colore giallo aranciato chiaro, e invece dall'α-fenilpirrolo a conferma dei dati di Kothinsky ottenemmo il bel derivato di colore più intenso cioè rosso bicromato che fonde a 116° (secondo Kothinsky fonde a 112°).

Questo rende oltremodo probabile che il pirrolo di O. Fischer non fosse N-fenilpirrolo, ma che dall'azione del bromobenzolo sul pirrolato potassico si formi di gran prevalenza l'α-fenilpirrolo, che, essendo meno solubile dell'N-derivato resta come corpo unico dopo la purificazione per cristallizzazione. Rifaremo perciò fra breve la preparazione di O. Fischer e riferiremo.

Intanto per caratterizzare ulteriormente i due pirroli isomeri, ne abbiamo fatti i p-auisilazoderivati. Quello dell'N-fenilpirrolo fonde a 101° ed è giallo. quello dell' α- fonde a 141° ed è verdiccio.

([1]) Ber., 19, 2251. ([2]) Ber., 42 2508. ([3]) J. prakt. chem., 6, 136.

L'α-fenilpirrolo da noi preparato era stato ottenuto per trasposizione pirogenica dell'N-fenilpirrolo secondo il metodo il Pictet ([1]) e rigorosamente purificato.

Fenilazo-N-fenilpirrolo.

Si ottiene facendo agire il cloruro di fenildiazonio sopra l'N-fenilpirrolo nel modo seguente: 1 gr. di N-fenilpirrolo venne sciolto in 50 gr. di alcool e addizionato di gr. 2,3 di acetato sodico sciolto in acqua. La soluzione alcoolica, fortemente raffreddata, venne trattata con la quantità calcolata di cloruro di fenildiazonio (ottenuto diazotando gr. 0,63 di anilina).

Introducendo la soluzione del sale di diazonio, la soluzione del pirrolo andò assumendo una colorazione giallo aranciatasempre più intensa e addizionata infine con ghiaccio diede un precipitato giallo aranciato.

Cristallizzato dall'alcool diluito il fenilazo-N-fenilpirrolo fonde a 49-50° e si presenta sotto forma di un corpo cristallino giallo aranciato.

La preparazione è molto delicata e può anche fallire se si trascura di raffreddare convenientemente, in tal caso si forma una massa nera, dalla quale non si può avere alcun prodotto buono.

trov. %: N 17,03.

per $C_{16}H_{13}N_3$ calc. : 17.

E' molto solubile in alcool ed in etere di petrolio.

Per farne il confronto abbiamo preparato il suo isomero secondo Kothinsky.

Fenilazo-α-fenilpirrolo.

1 gr. di α-fenilpirrolo sciolto in 50 gr. di alcool, previa addizione di una soluzione di gr. 2,3 di acetato sodico e fortemente raffreddato, venne trattato con la quantità calcolata di cloruro di fenildiazonio (ottenuto diazotando gr. 0,63 di anilina).

Per aggiunta di acqua e ghiaccio si ottenne la separazione dell'azoderivato di colore rosso, che si è fatto ripetutamente cristallizzare dall'alcool caldo per prudente diluizione con acqua.

([1]) Ber., 28, 1904.

Così operando l'azoderivato si depone in aghi magnifici a rosetta di colore rosso-bicromato. Fonde a 116°.

trov. %: N 16,68.

per $C_{16}H_{13}N_3$ calc. : 17.

P-anisilazo-N-fenilpirrolo.

Gr. 1 di N-fenilpirrolo venne disciolto in 50 gr. di alcool e addizionato di una soluzione di gr. 2,3 di acetato sodico. Dopo raffreddamento, questa soluzione venne trattata con la quantità calcolata di cloruro di p-diazoanisolo (ottenuto diazotando gr. 0,86 di p-anisidina).

Per aggiunta di ghiaccio si ottenne un composto giallo che si è fatto cristallizzare dall'alcool alquanto diluito. Si ottiene così sotto forma di aghi esilissimi di colore giallo legno. Fonde a 101°.

trov. %: N 15,15.

per $C_{17}H_{15}N_3O$ calc. : 15,16.

P-anisilazo-α-fenilpirrolo.

Si è operato ancora nella stessa maniera, sciogliendo 1 gr. di α-fenilpirrolo in 50 gr. di alcool e addizionandolo con una soluzione di gr. 2,3 di acetato sodico. Dopo raffreddamento questa soluzione venne trattata con la quantità calcolata di cloruro di diazoanisolo (ottenuto partendo da gr. 0,86 di p-anisidina).

Per trattamento con ghiaccio si è ottenuto un composto verde che si è fatto cristallizzare dall'alcool alquanto diluito. Così ottenuto si presenta sotto forma di laminette verdi. Fonde a 141°.

trov. %: N 14,75.

per $C_{17}H_{15}N_3O$ calc. : 15,16.

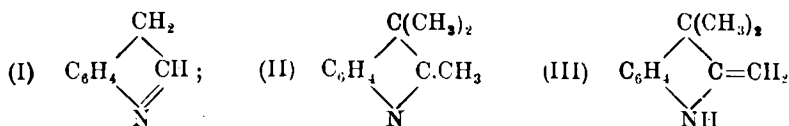
Resta così dimostrato che il fenilpirrolo di Fischer ed Hepp è prevalentemente α-fenilpirrolo.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

PLANCHER G., COLACICCHI U. e BARBIERI Ombellina. — Sulla Pr. α-β-β-trimetil-β naftindolenina e sulla formula delle indolenine.

Come è ben noto, Plancher [1] ha dato il nome di indolenine ai derivati della forma tautomera dell'indolo (I) corpi di natura basica, che si formano nella metilazione dell'indolo e dei suoi omologhi e anche per sintesi diretta dai fenilidrazoni di chetoni aventi un atomo di carbonio terziario immediatamente attaccato al carbonile.

Ripetutamente egli [2] ha messo in evidenza che le α-alchilindolenine (II) potevano reagire anche secondo la forma tautomera di α alchilidenindoline (III) es.:

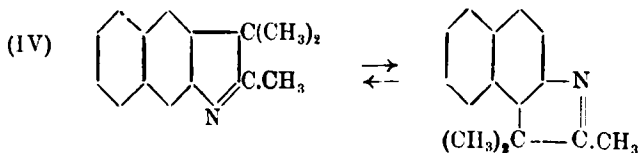
$$\text{(I)}\ \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ C_6H_4 & & CH; \\ & \diagdown\ /\!\!/ & \\ & N & \end{array} \qquad \text{(II)}\ \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ C_6H_4 & & C.CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & N & \end{array} \qquad \text{(III)}\ \begin{array}{ccc} & C(CH_3)_2 & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ C_6H_4 & & C{=}CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

ed ha sostenuto questo concetto con fatti ben accertati di fronte ad A. Konschegg [3] che riteneva di dover dare la preferenza esclusiva alla formula (III).

Siccome, in seguito, uno dello stesso laboratorio del Konschegg, lo Zangerle, molto tempo dopo, senza che nè lui, nè il Konschegg. abbiano ribattuto in alcun modo alle argomentazioni su citate, in una sua pubblicazione del 1910, senza portare alcun fatto nuovo, continua ad attribuire ad alcune di queste basi della serie della naftalina il nome di metilenindoline anzichè quello di indolenine [4], coll'apparenza di escludere in via assoluta quest'ultima formola, pubblico queste esperienze, che hanno formato l'oggetto della tesi di laurea in Chimica, di-

(1) Chem. Z. 22, I, 37. (2) Rend. Soc. Chim. di Roma, 3, 152 e 156 (nota). *Plancher* e *Carrasco*, Rend. accad. Lincei, 8, II, [5]. 274. (3) Monatshefte f. Chem., 26, 937; 27, 253. (4) Monatsh., 31, 123-134 (1910).

scussa dalla nostra collaboratrice signorina Ombellina Barbieri nell'anno 1909-1910 presso la Facoltà di Scienze di Parma, che cioè furono eseguite contemporaneamente a quelle dello Zangerle, che valgono a completare quelle da lui pubblicate ed a rettificare anche alcuni dei suoi dati numerici.

Partendo dalla naftilidrazina, attraverso al β-naftilidrazone del metilisopropilchetone, fu preparata la Pr.α-β β-trimetil-β-naftindolenina:

(IV) $C(CH_3)_2$ — $C.CH_3$ — N ⇄ —N ‖ $(CH_3)_2C$ — $C.CH_3$

Questa base ridotta assume due atomi di idrogeno e dà la Pr.α-β.β-trimetilnaftindolina corrispondente. Trattata invece con cloruro di benzoile, col metodo di Schotten e Baumann, dà un benzoilderivato della formula $C_{15}H_{15}N.C_6H_5COOH$, che come quello delle altre indolenine contiene una molecola di acido benzoico in più della base, vale a dire una molecola di acqua in più dei comuni benzoilderivati; la nostra base cioè non si comporta come secondaria, ma come le basi terziarie chinoliniche di Reissert. Con acido nitroso reagisce facilmente, non dà una nitrosoammina, ma, come le altre indolenine, dà una ossima col gruppo $-CH=NOH$ attaccato in posizione α.

La costituzione di queste ossime è accertata per le esperienze di Plancher e Giumelli ([5]).

Questa aldossima, a riprova di questa sua costituzione, con anidride acetica dà un nitrile, che fornisce a sua volta una amidossina.

Resta così provato che questa base non reagisce come base secondaria, nè col cloruro di benzoile, nè coll'acido nitroso (III).

Il lavoro fu completato identificando questa base con quella che Fischer ([6]) ottenne dal Pr.α-β-dimetil-β-naftindolo per azione del joduro di metile. A questo uopo fu riottenuto il predetto naftindolo, preparandolo dal naftilidrazone del metiletilchetone, e lo si metilò.

Le esperienze che esporremo provano che in queste reazioni questa base reagisce secondo la struttura indoleninica. Le sue proprietà

([5]) Rend. accad. Lincei, [5] 18, 393 e seg. ([6]) Ann. 242-364.

di resistere all'ossidazione confermano tale formola, giacchè invece le metilenindoline sono tutte molto ossidabili e si colorano rapidamente all'aria. Abbiamo già detto le ragioni per cui l'azione del joduro di metile su questa base, non conclude in nessun modo nè prò, nè contro la struttura secondaria o terziaria ([7]).

Del resto la base si metila procedendo nel modo comune; il prodotto cristallino che si ricupera dalla metilazione fonde alla stessa temperatura del jodidrato cioè a 232°-233° e con ogni probabilità è identico a quest'ultimo.

Condensazione del β-naftilidrazone del metilisopropilchetone con cloruro di zinco.

Pr.α-β-β-trimetil-β-naftindolenina (form. IV).

La α-naftilidrazina fu da noi preparata secondo le norme di E. Fischer ([8]) e fondeva esattamente a 124°-125°; il chetone proveniente dalla Fabbrica F. Kahlbaum bolliva a 96°.

Il naftilidrazone del metilisopropilchetone si forma alla temperatura ordinaria con spontaneo riscaldamento; per completare la sua reazione si scalda per 3 ore circa a bagno maria. Il prodotto della reazione, un liquido fortemente colorato in rosso, dopo raffreddamento, viene diluito con etere e, separato dall'acqua formatasi mediante imbuto a rubinetto, viene seccato con carbonato potassico calcinato, per eliminazione dell'etere si ottiene il naftilidrazone in forma di una massa bruno-rossastra. Il prodotto venne impiegato per la condensazione, così grezzo, onde evitare notevoli perdite nella purificazione.

Per eseguire la condensazione furono impiegati circa 50 gr. di naftilidrazone con 250 gr. di cloruro di zinco granulato sciolti in 250 cc. di alcool assoluto e il tutto fu scaldato a bagno maria in corrente d'idrogeno per 60 ore circa. La miscela divenne dopo qualche ora torbida

([7]) Rend. Soc. Chim. di Roma, 3, 156 (vedi nota). *Plancher* e *Carrasco*. Rend. accad. Lincei 18, II, 235 (1909). ([8]) Ann., 232, 242 (1886).

ed alla fine del tempo stabilito si era convertita in una massa cristallina che probabilmente è il composto doppio della base formatasi, con cloruro di zinco, come si verifica in reazioni analoghe [9].

Diluendo con acqua e trattando con eccesso di potassa acquosa si separa la base impura, che, allo stato solido, è di un color bruno. Venne estratta con etere, la soluzione eterea fu estratta ripetutamente con acido cloridrico fumante previamente diluito con 5 volumi di acqua distillata.

Dalla soluzione cloridrica, limpida e colorata in rosso, trattandola con ammoniaca si separa la base allo stato cristallino.

Pe evaporazione della parte neutra, indolica, rimasta nell'etere, si ottiene una quantità piccolissima di sostanza che pel momento non credemmo opportuno di prendere in esame.

Fonde a 145°-147°.

La base venne purificata per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio (bollente a 90° 120°) e per l'analisi fu distillata al vapor d'acqua; si presenta in forma di belle tavolette prismatiche leggermente colorate in giallo, fondenti 114°-115°.

trov. %:	C 85.78;	H 7,51;	N 7;	6,86.
per $C_{15}H_{15}N$ calc. :	86,12;	7,18;		6,70

Piccole quantità della base pura si possono preparare anche per prolungato riscaldamento del sudetto naftilidrazone e successiva distillazione nel vuoto. Bolle a 215° circa e 40 mm.

Jodidrato della base $C_{15}H_{15}N$. — Pochi grammi della base secca e pura disciolta in alcool assoluto furono trattati con HJ. La miscela si scalda spontaneamente, e dopo poco tempo, si separa una sostanza cristallina fortemente colorata. Per ripetute cristallizzazioni dell'alcool assoluto bollente si decolora fino a rimanere leggermente paglierina e si presenta in forma di aghetti fondenti a 232°. (Zangerle lo dà come fondente a 224° 225°).

trov. %:	C 53,02;	H 5,24;	J 37,67.
per $C_{15}H_{15}N.HJ$ calc. :	53,40	4,74	37,68.

(9) *Plancher*, questa Gazzetta, **28**, II, 427 (1898).

RIDUZIONE DELLA PR.α-β-β TRIMETIL-α-NAFTINDOLENINA CON Sn ED HCl.

Trimetilnaftindolina $C_{10}H_6\langle C(CH_3)_2 \cdot C.CH_3 H \cdot N \rangle$

Grammi 2 di base furono sciolti in 100 cc. di acido cloridrico fumante e scaldati con gr. 50 di stagno granulare per circa 2 giorni. Il liquido si colora in rosso bruno e la colorazione va man mano scomparendo. La riduzione è terminata quando il liquido si è colorato completamente. Per raffreddamento si separa una massa bianca cristallina costituita senza dubbio dal composto doppio di stagno e della base ridotta, la quale da esso si separa per prolungata ebollizione con potassa. La base estratta con etere venne seccata su potassa fusa e si presenta come una sostanza densa dell'aspetto sciropposo.

Distillata nel vuoto passa a 241-242° e 70 mm. e, lasciata a sè per qualche tempo, solidifica.

Jodidrato della base diidrogenata $C_{15}H_{17}N$. — Sciolta in poco alcool e trattata con HJ dà immediatamente un composto bianco cristallino che ancora grezzo fonde a 258°-260°. Purificato dall'alcool assoluto si presenta in forma di aghi bianchissimi fondenti a 264°.

trov. %: N 4,44 ; J 37,57.

per $C_{15}H_{17}N.HJ$ calc. : 4,12 37,57.

Benzoilderivato $C_{15}H_{15}N.C_6H_5COOH$. — Agitando la base non idrogenata con cloruro di benzoile e idrato sodico si forma una massa bruna che sciolta in etere e lavata con soluzione di carbonato potassico viene poi seccata su K_2CO_3 calcinato.

Per evaporazione dell'etere si ottiene un residuo ancora colorato in bruno, solubile in alcool, dal quale si purifica per ripetute cristalliz-

(10) A questa formula e a quelle successive si possono sempre sostituire quelle in cui il nucleo indolico si forma invece a spese, anzichè dell'atomo β, dell'atomo α del nucleo naftalinico adiacente a quello che porta l'azoto, non essendo deciso se la condensazione avvenga da una parte o dall'altra (vedi le formole della Pr.α-β-β-trimetilnaftindolenina a pag. 57).

zazioni. Allo stato puro è ancora leggermente colorato e forma dei piccoli cristalli granulari fondenti a 175°-177°.

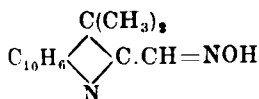
L'analisi ha dato valori concordanti con una formula $C_{22}H_{21}O_2N$ che corrisponde a quella di un benzoilderivato comune, più una molecola di acqua. Infatti:

	trov. °/₀ :	C 79,31 ;	H 6,45 ;	N 4,24.
per $C_{22}H_{21}NO_2$ calc.	:	79,76	6,34	4,23.
per $C_{22}H_{19}NO$ calc.	:	84.34	6,07	4,47.

Lo Zangerle crede di aver ottenuto un benzoilderivato col punto di fusione 114°. ma evidemente si tratta di un prodotto non puro.

Azione dell'acido nitroso sulla trimetil-α-naftindolenina

ββ-dimetil-α-indolenil-Pr.α-formossima.

$$C_{10}H_6\langle C(CH_3)_2 \rangle C.CH{=}NOH \; (\text{anello con } N)$$

Grammi 7 di trimetil-α-naftindolenina sciolti in 70 cc. di acido acetico al 90 °/₀ vennero trattati, raffreddando, ed a piccole porzioni, con la quantità calcolata di nitrito sodico (gr. 2,14) sciolti in pochissima acqua. Quasi subito cominciò a separarsi un precipitato microcristallino colorato in rosa. La separazione fu completa per aggiunta di piccole quantità di acqua. Fu filtrato alla pompa, lavato con acqua acidulata con acido acetico e seccato nel vuoto su calce. Tale sostanza è poco solubile in acqua, molto in alcool ed abbastanza in benzolo da cui fu cristallizzata. Si separa in aghi setacei finissimi colorati lievemente in giallognolo fondenti a 211° 212°. E' solubile in potassa diluita da cui si può riprecipitare con anidride carbonica. Naturalmente non dà la reazione delle nitrosammine del Liebermann.

	trov. °/₀ :	C 75,60 ;	H 6,51 ;	N 11,34 ; 11,75.
per $C_{15}H_{14}N_2O$ calc.	:	75,63 ;	5,88 ;	11,76.

AZIONE DELL'ANIDRIDE ACETICA

SULLA ββ-DIMETIL-α NAFTINDOLENIL-PR.α-FORMOSSIMA.

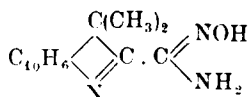
ββ-dimetil-α-naftindolenil-Pr.α-nitrile $C_{10}H_6\langle C:(CH_3)_2, N \rangle C.CN$

Grammi 8 di ossima e gr. 80 di anidride acetica, in un pallone munito di refrigerante a ricadere, furono scaldati a bagno maria ad olio alla temperatura di 150° per circa 40 ore. Il liquido freddo si diluì con acqua e quindi si trattò con carbonato sodico fino a debole reazione alcalina. Il nitrile si separò allo stato solido e venne estratto con etere. Per eliminazione dell'etere, il residuo bruno venne cristallizzato dall'alcool bollente, dal quale si ottenne per raffreddamento in grossi aghi o tavole, non completamente incolori. Puro fonde a 130°.

		C	H	N
	trov. %:	81,49 ;	5,68 ;	12,92.
per $C_{15}H_{12}N_2$	calc. :	81,81 ;	5,45 ;	12,73.

AZIONE DELL'IDROSSILAMINA SUL NITRILE PRECEDENTE.

ββ dimetil.α naftindolenin.Pr.α.formamidossima.

$$C_{10}H_6\langle C(CH_3)_2, N \rangle C . C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

La natura nitrilica del prodotto sopra descritto fu constatata preparandone la corrispondente amidossima per azione della idrossilamina.

Grammi 1 di nitrile vennero sciolti in circa 50 cc. di acqua alcoolica e addizionati di gr. 0,83 di cloridrato di idrossilamina e gr. 0,2 di carbonato sodico secco. La soluzione venne scaldata alla temperatura di 50° 60° a bagno maria per circa 24 ore. Dopo raffreddamento e per aggiunta di poca acqua si separa un prodotto leggermente co-

lorato che per cristallizzazioni dell'alcool diluito si ottiene allo stato di purezza in forma di prismetti fondenti a 182°.

trov. $^0/_0$: N 16,76.

per $C_{15}H_{15}ON_3$ calc. : 16,61.

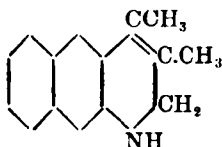
Identificazione della Pr.αββ-trimetil-α-naftindolenina con la base preparata da E. Fischer per azione dell'joduro di metile sul dimetil-α-naftindolo.

Fischer facendo agire l'joduro di metile sul (2,3) dimetilnaftindolo ([11]) ottenne una base che analizzata mostrò di avere la composizione $C_{15}H_{15}N$ ed a cui, per analogia ai suoi lavori sulla metiiazione degli indoli, diede il nome e la costituzione di una dimetildiidronaftochinolina

CCH_3

$C.CH_3$

CH_2

NH

Ma dopo di lui, per tali basi, Plancher, coi suoi numerosi lavori sulla metilazione degli indoli, dimostrò una costituzione ben differente; esse sono cioè derivati di quella pseudoforma degli indoli cui egli diede il nome di indolenina, come fu già detto.

Perciò la base $C_{15}H_{15}N$ (dimetildiidronaftochinolina di Fischer) doveva essere invece trimetilnaftindolenina, identica a quella ottenuta condensando il naftilidrazone del metilisopropilchetone. Ciò infatti abbiamo verificato. Fischer dà per la sua base un punto di fusione 115° che corrisponde esattamente a quello della base da noi preparata, ma noi abbiamo anche voluto identificarlo a mezzo dei jodidrati. Egli non dava il punto di fusione del suo jodidrato, quindi abbiamo dovuto prepararlo; esso fonde come il nostro a 232°-233° e le due sostanze mescolate finamente fondono alla stessa temperatura. Non v'è quindi alcun dubbio sulla identità delle due sostanze.

Il 2-3-dimetilnaftindolo Fischer l'ottenne condensando il naftilidrazone dell'acido levulinico; noi invece abbiam creduto più conveniente

([11]) Ann. 242, 364.

prepararlo condensando il naftilidrazone del metiletilchetone. Il prodotto ottenuto fonde esattamente a 124° ed esso è identico a quello preparato da Fischer.

Il rendimento non è molto buono, ma è certo migliore che con l'acido levulinico, e il prodotto che si ottiene è sensibilmente più puro.

Condensazione del α-naftilidrazone del metiletilchetone con cloruro di zinco anidro.

Il naftilidrazone del metilchetone si forma scaldando a bagno maria per qualche ora il miscuglio in quantità molecolari dei due componenti. E' un liquido denso fortemente colorato in rosso che diluito con etere e seccato con carbonato potassico calcinato, e distillato nel vuoto, passa quasi tutto (sebbene con molta difficoltà) a 270° e 50 mm. Il prodotto non venne ulteriormente purificato e fu condensato scaldandolo a bagno ad olio per 1/2 ora circa, a 180°, con 5 volte il suo peso di cloruro di zinco anidro. Dopo raffreddamento, la massa fusa dall'aspetto pecioso fu ripresa con acqua e trattata con H_2SO_4 diluito per sciogliere tutta la massa. Estratto con etere e seccato, il prodotto fu distillato nel vuoto. Passa, a 290°-295° e 100 mm. circa, un olio denso, colorato in verde rossastro che si rapprende in una massa semisolida che ripresa con poco alcool cristallizza. Il prodotto greggio si rammollisce a 114° circa e fonde a 118°-119°, ma purificato per cristallizzazioni ripetute dell'alcool si porta a fondere a 124°. Esso è il 2-3-dimetil-α-naftindolo.

Azione dell'joduro di metile sul 2-3-dimetil-α-naftindolo.

Grammi 1 di (2-3) dimetilnaftindolo furono scaldati con 4 gr. circa di CH_3I in tubo chiuso per 15 ore a 100°. Si ottiene una massa cristallina che lavata con etere e ricristallizzata dall'alcool fonde a 232°-233°. Bei aghi leggermente colorati che divengono perfettamente incolori per trattamento con tracce di anidride solforosa. E' identico allo jodidrato di trimetil naftindolenina, preparato da noi per sintesi.

Bologna. — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Agosto 1924.

PLANCHER G. e ROSSI G. — Sui composti mercurio-organici dell'N-fenilpirrolo.

I composti mercurio organici così numerosi e studiati in altre serie, non hanno ancora alcun rappresentante, col mercurio sicuramente attaccato al carbonio, in quella del pirrolo.

Quasi tutti i pirroli, trattati con cloruro mercurico in soluzione alcoolica, dànno dei composti cristallini poco solubili in alcool, di varie composizioni. Così ad esempio il pirrolo (¹) dà il composto $C_4H_5N.2HgCl_2$ ed il N-fenilpirrolo uno della composizione $[C_4H_4NC_6H_5]_2.HgCl_2$ (²) che non sono molto studiati, ma che hanno le proprietà di sali doppi in cui il mercurio è facilmente e in parte eliminabile, almeno per quanto sta scritto.

E' necessario quindi ed urgente mettere un poco di ordine alle scarse conoscenze a riguardo ed aumentarle più che si può, dato l'interesse sempre crescente del pirrolo e del mercurio.

Noi abbiamo a questo scopo voluto studiare l'azione dell'acetato di mercurio sull'N-fenilpirrolo ed abbiamo cosi ottenuti due mercurio-derivati, cioè: il diacetato di dimercurio-fenilpirrolo ed il tetracetato di tetramercurio-fenilpirrolo, i quali sono certamente dei composti mercurio organici. Sono belle sostanze stabili, incolori e cristallizzabili, ma il loro comportamento non è uniforme. Entrambi per azione del bromo danno luogo allo stesso dibromo-N-fenilpirrolo; mentre ciò è naturale per il diacetato di dimercurio-fenilpirrolò è strano per il tetracetato di tetramercurio-fenilpirrolo; ciò nasconde certamente una differenza di costituzione e una differenza di stabilità del mercurio.

Questo fatto potrebbe spiegarsi ammettendo che due atomi di mercurio fossero facilmente eliminabili e due soltanto più stabili si lasciassero spostare dal bromo, cedendogli il posto. Sappiamo del resto che ciò avviene anche in altri gruppi: però, si richiedono studi ulteriori. Prima nostra cura, per esattezza, sarà quella di stabilire, ciò che non appare molto probabile a prima vista, se del mercurio, oltrechè nel nucleo pirrolico, sia entrato anche del nucleo fenilico.

(¹) *Anderson*, Ann. **105**, 356 (1858). (²) *M. Kottnitz*, J. prakt. Chem. **6**, 136, Neue Folge.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dell'acetato di tetramercurio-N-fenilpirrolo.

Ad una soluzione alcoolica di N-fenilpirrolo venne aggiunta, in eccesso, una soluzione satura di acetato mercurico. Il miscuglio venne riscaldato a bagno maria in apparecchio a ricadere, per 30 minuti. Il precipitato ottenuto, dopo averlo fatto bollire con alcool per togliere l'N-fenilpirrolo inalterato, venne purificato sciogliendolo in acido acetico e riprecipitandolo con acqua. E' una sostanza cristallina, incolore, insolubile nei comuni solventi e solubile solo in acido acetico glaciale, riprecipitato dall'alcool. Fonde a 229°-230°.

		Hg	C	H
trov. °/₀	:	67,71-68,16 ;	C 18,59 ;	H 1,74.
per $C_4(HgCOOCH_3)_4NC_6H_5$ calc.	:	68.08	18,38	1,44.

Preparazione dell'acetato di dimercurio-N-fenilpirrolo.

Si sono mescolate, una soluzione idro-alcoolica di gr. 1,43 di N-fenilpirrolo con un'altra pure idro-alcoolica contenente gr. 4 di acetato mercurico: resa limpida con qualche goccia di acido acetico glaciale. Il precipitato che si ottenne riscaldando tale miscuglio per circa 30 minuti su bagno maria, venne purificato seguendo lo stesso metodo usato per l'acetato di tetramercurio di N-fenilpirrolo. Sostanza incolore, cristallina, insolubile nei comuni solventi, solo solubile in acido acetico glaciale e precipitabile dall'alcool. Fonde a 114°.

		Hg	C	H
trov. °/₀	:	60,72-6045 ;	C 25,81 ;	H 2,14.
per $C_4H_2(HgCOOCH_3)_2NC_6H_5$ calc.	:	60.69	25,49	1,97.

Azione del bromo sulle sostanze precedenti.

L'acetato di tetramercurio N-fenilpirrolo sospeso in soluzione acquosa di bromo in bromuro di sodio si trasformò in una sostanza rossastra che sciolta in alcool, decolorata con carbone animale, riprecipitata con acqua e cristallizzata dall'alcool bollente, dimostrò di essere

costituita di aghi bianchi insolubili in acqua, solubili in alcool, privi di mercurio e contenenti bromo, fondenti a 148°.

trov. %: Br 53,20.

per $C_4Br_2H_2NC_6H_5$ calc. : 53,15.

Operando nello stesso medo sull'acetato di dimercurio-N-fenilpirrolo si ottenne una sostanza cristallizzata in aghi bianchi fondenti a 148°, manifestante tutti i caratteri del dibromo-derivato precedente.

Queste esperienze verranno continuate. Ringraziamo intanto il laureando Vittorio Osti che ci ha coadiuvato nella esecuzione di queste esperienze.

Bologna. — **Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università. Agosto 1924.**

BERETTA A. — Sintesi dell'acido 2-N-p.solfofenil-1-2-3-triazol-4-5-dicarbonico.

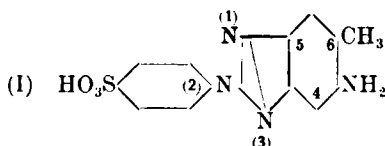
Gli o aminoazocomposti per ossidazione si trasformano in 1-2 3 triazoli [1]. La formazione di questi corpi avviene in alcuni casi così facilmente che essi si ottengono come prodotti secondari nella preparazione di aminoazoderivati [2]. In modo diverso si comportano i derivati della crisoidina, che hanno oltre al gruppo aminico in posizione orto coll'azogruppo, un altro gruppo aminico. L'ossidazione coi metodi ordinari non è sempre realizzabile per la sensibilità dell'aminogruppo all'ossigeno nascente [3] mentre coll'impiego di ossido di rame ammoniacale (solfato di rame ed ammoniaca) è possibile ottenerli senza inconvenienti [4]

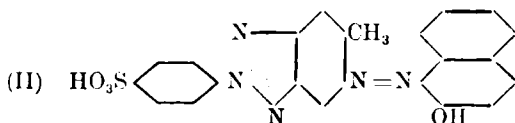
Schmidt ed Hagenböcker [5] ammettono che i gruppi aminici degli amino o-aminoazocomposti diano in un primo tempo dei composti di addizione col sale di rame; in favore di questa ipotesi sta il fatto che se il colorante contiene solo il gruppo aminico necessario per chiudere l'anello triazolico si ossida con la quantità teorica di ossido di rame, mentre per l'ossidazione degli amino o-aminoazocomposti, (quantunque

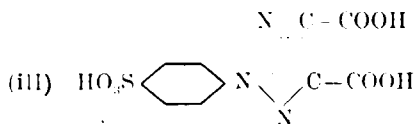
(1) *Meyer-Jacobson*, Org., Chemie. II, 581. (2) Ber., 21, 1633 (1888); 27, 2370 (1894). (3) D. R. P. 107498, *Frdl.*, 5, 635 (1897-1900); D. R. P., 273443; *Frdl.*, 12, 424 (1916). (4) D. R. P., 60493; Ber., 54, 2191-2201 (1921). (5) Ber., 54, 2191 (1921).

teoricamente per una molecola ne basterebbero due di ossido di rame, ammettendo che l'ossido ramico si trasformi in rameoso), è stato osservato (come pure risulta da queste mie ricerche) che i diamino-azoderivati si ossidano molto più facilmente e con miglior risultato con una quantità doppia di ossido di rame.

Mi sono appunto servito di questo metodo brevettato dalla casa Kalle e C.; per la preparazione del sale di ammonio del 6-metil 5-amino-2-(p.solfofenil) 1-3-benzotriazolo :

(I) HO_3S (2) N (1) N (3) N 5 6 CH_3 4 NH_2

con ottimo risultato. L'acido solfonico libero come i suoi sali presentano in soluzione una marcata fluorescenza; esso si diazota in soluzione di acido solforico monoidrato, e copulato con β naftolo forma un azoderivato intensamente colorato in rosso il 6-metil-5-naftolazo 2 (p.solfofenil) 1-3 benzotriazolo:

(II) HO_3S N N N CH_3 N=N OH

Per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina del 6 metil-5-amino-2-(p.solfofenil)-1-3-benzotriazolo ho potuto giungere come era da prevedersi alla sintesi dell'acido dicarbossilico corrispondente, cioè dell'acido 2 N p.solfofenil-1-2-3 triazol-4-5-dicarbonico :

(III) HO_3S N N N C-COOH C-COOH

il quale si avvicina molto nelle sue proprietà agli altri acidi 1-2-3-triazol-dicarbossilici.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con N. Jacoob).

6-metil-5-amino-2-(p.solfofenil)-1-3-benzotriazolo (formula I).

In un pallone da due litri si sospendono in circa 250 cc. di acqua gr. 15,3 di p-solfofenilazo-m-toluilendiamina (ottenuta diazotando acido solfoanilico e copulando con m-toluilendiamina) aggiungendo ammoniaca di densità 0,90 fino a soluzione completa, indi si aggiunge solfato di rame ammoniacale preparato nel modo seguente: gr. 95 di solfato di rame si sciolgono nella minor quantità possibile di acqua e si aggiunge ammoniaca fino a soluzione completa del precipitato formatosi. Dopo aver riscaldato a b. m. per otto ore si raccoglie il sale di ammonio del 2-metil-5-amino-2-(solfofenil)-1-3-triazolo filtrando a pompa. e si cristallizza da una soluzione acquosa al 7 % di ammoniaca. Fini aghi verdastri insolubile in acqua, alcool, etere e negli ordinari solventi organici fonde oltre i 360°. Le soluzioni ammoniacali diluite presentano una intensa fluorescenza verde, da queste per aggiunta di acido acetico si separa l'acido solfonico libero sotto forma di una polvere microcristallina bianca quasi insolubiie nell'acqua e negli ordinari solventi organici, che purificata ripetutamente in questo modo fornisce all'analisi :

trov %: N 12,56.

per $C_{13}H_{12}N_4O_3S$ calc. : 12,62.

Se si fa bollire una soluzione di gr. 3,1 di 6-metil-5-amino-2-(p.solfofenil)-1-3-benzotriazolo con acqua alla quale si aggiunge poco per volta la quantità teorica di carbonato di bario (gr. 0,985) per raffreddamento cristallizza il sale di bario sotto forma di stelle raggiate leggermente paglierine con cinque molecole di acqua di cristallizzazione. L'analisi di questo sale è stata eseguita dosando il bario come solfato.

trov. %: H_2O 10,73 ; Ba 16,33.

per $(C_{13}H_{11}N_4O_3S)_2Ba.5H_2O$ calc. : 10,80 ; 16,49.

Gr. 3,1 di 6-metil-5-amino 2-(p.solfofenil)-1-3-benzotriazolo sciolti in 50 cc. di acido solforico monoidrato si diazotano a 0° con gr. 0,72 di nitrito sodico finemente polverizzato aggiungendo il nitrito molto lentamente, e la soluzione così ottenuta si versa in ghiaccio. La sospensione che cosi si ottiene si versa cautamente in una soluzione fortemente

alcalina di β naftolo (gr. 1,44 di β naftolo in un litro di acqua e 150 gr. di NaOH). Il sale sodico del 6-metil-5-naftolazo-2-(p.solfofenil)-1 3-benzotriazolo (formula II) intensamente colorato in rosso che si separa, raccolto e cristallizzato dall'alcool metilico si presenta in finissimi aghi di color rosso ciliegia fusibili sopra 360°. Seccato su acido solforico nel vuoto fornisce all'analisi :

trov. %: N 14,57.
per $C_{22}H_{16}N_5O_4SNa$ calc. : 14,81.

Acido-2-N-p.solfofenil-1-2-3-triazol-4-5-dicarbonico (formula III).

Gr. 12 di 6-metil-5-amino-2-(p.solfofenil)-1-3-benzotriazolo si sospendono in una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e gr. 10 di idrato sodico in un litro di acqua e si riscalda per 10 ore a b. m. La soluzione decolorata con qualche cc. di alcool si filtra, si lava abbondantemente con acqua il biossido di manganese rimasto sul filtro, ed i liquidi si concentrano a piccolo volume. Acidificando con acido cloridrico diluito il liquido concentrato, si separa sotto forma di finissimi aghi bianchi l'acido 2-N-p.solfofenil-1-2-3-triazol-4 5-dicarbonico che si purifica sciogliendolo in pochissima acqua, decolorando con carboraffina e precipitandolo aggiungendo poco alcool etilico.

trov. %: N 13,18.
per $C_{10}H_7N_3O_7S$ calc. : 13,41.

Il suo sale di stronzio ottenuto aggiungendo alla soluzione acquosa la quantità teorica di carbonato di stronzio cristallizza in finissime pagliette bianche con quattro molecole di acqua di cristallizzazione.

trov. %: H_2O 7,49 ; Sr 27,37.
per $(C_{10}H_4N_3O_7S)_2Sr_3.4H_2O$ calc. : 7,53; 27,42.

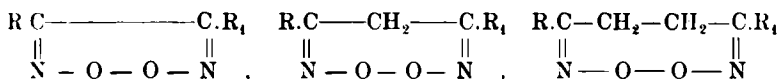
Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1924.

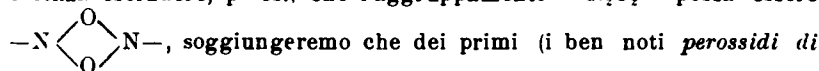
PONZIO G. e BERNARDI V. — Ricerche sulle diossime. - XXII.

Escludendo dalla categoria dei cosidetti *perossidi delle diossime* i prodotti di deidrogenazione delle gliossime R.C(:NOH).C(:NOH).H (diossime di α-chetoaldeidi), i quali, come abbiamo dimostrato in precedenti Note [1], sono ossidi di nitrili di α ossiminoacidi R.C(:NOH).CNO, riteniamo che. indipendentemente da qualsiasi ipotesi sulla costituzione dei prodotti di deidrogenazione delle altre diossime, sia conveniente conservare per questi ultimi l'antica denominazione.

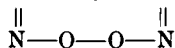
Ciò premesso, si comprende come si debba prevedere l'esistenza di varie classi di *perossidi*, a seconda che essi derivano dalle diossime di α-, di β-, o di γ-dichetoni, cioè dalle 1, 2-diossime R.C(:NOH).C(:NOH).R_1, dalle 1, 3-diossime R.C(:NOH).CH_2.C(:NOH).R_1 o dalle 1, 4-diossime R.C(:NOH).CH_2.CH_2.C(:NOH).R_1.

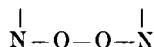
Attribuendo infine, *per semplicità*, a tali *perossidi* le formole di struttura.

```
R.C————————C.R1    R.C——CH2——C.R1    R.C—CH2—CH2—C.R1
 ||        ||       ||        ||        ||          ||
 N — O — O — N  ,   N — O — O — N  ,    N —— O —— O —— N
```

e senza escludere, p. es., che l'aggruppamento $—N_2O_2—$ possa essere

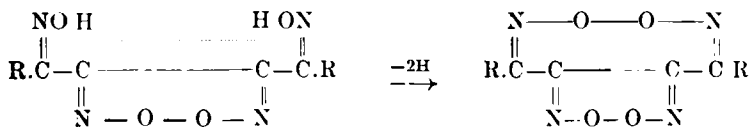
```
     O
   /   \
—N       N—
   \   /
     O
```

soggiungeremo che dei primi (i ben noti *perossidi di gliossime*) se ne conoscono molti; dei secondi si conosce soltanto il derivato

```
C2H5CO2.C——CO——C.CO2C2H5
        ||      ||
        N—O——O—N
```

ottenuto da Henry e Pechmann [2] per azione dell'acido nitrico sull'estere dietilico dell'acido diossiminoacetondicarbonico $C_2H_5CO_2$.C(:NOH).CO.C(:NOH).$CO_2C_2H_5$, mentre degli ultimi nulla finora è noto.

Poichè ci pareva logico che al ciclo ottoatomico

```
C—C—C—C
|     |
N—O—O—N
```

si dovesse arrivare deidrogenando le diossime dei perossidi delle diacilgliossime R.C(:NOH).($C_2N_2O_2$).C(:NOH).R da noi descritte nella Nota XIV [3], abbiamo voluto provare se la reazione

[1] Questa Gazzetta 53, 379, 507, 822 (1923). [2] Ber. 26, 1001 (1897). [3] Questa Gazzetta 53, 708 (1923).

$$\begin{array}{ccccc} \text{NOH} & & \text{HON} & & \\ \| & & \| & & \\ \text{R.C}-\text{C} & \text{-----------} & \text{C}-\text{C.R} & & \\ \| & & \| & & \\ \text{N} - \text{O} - \text{O} - \text{N} & & & & \end{array} \xrightarrow{-2H} \begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N} \\ \| \qquad\qquad \| \\ \text{R.C}-\text{C}\text{---}\text{C}-\text{C R} \\ \| \qquad\qquad \| \\ \text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N} \end{array}$$

fosse praticamente effettuabile. E ricorrendo, come al solito, al tetrossido di azoto (ma anche all'acido nitrico ed al permanganato potassico) siamo riusciti ad ottenere senza difficoltà i primi due termini di una nuova serie di interessanti composti biciclici, cioè i *diperossidi delle 1,2,3,4 tetraossime* che più avanti descriviamo.

In questa occasione ritenemmo anche opportuno di assicurarci se la reazione che ci aveva servito a preparare dalle clorogliossime le diossime dei perossidi delle diacilgliossime (loc. cit.) 2R.C(:NOH). C(:NOH).Cl $\xrightarrow{-2HCl}$ R.C(:NOH).($C_2N_2O_2$).C(:NOH).R si potesse applicare alla preparazione di altri derivati dei perossidi R.CO.($C_2N_2O_2$).CO.R. Ed effettivamente, facendo agire il carbonato sodico sulla soluzione eterea del fenilidrazone del cloroisonitrosoacetone abbiamo ottenuto l'osazone del perossido della diacetilgliossima $2CH_3$.C(:N.NHC$_6H_5$).C(:NOH).Cl $\xrightarrow{-2HCl}$ CH_3 C(:N.NHC$_6H_5$).($C_2N_2O_2$).C(:N.NHC$_6H_5$).CH_3 già conosciuto, ma del quale mancava qualsiasi prova che ne dimostrasse la struttura.

Diossima del perossido della diacetilgliossima CH_3.C(:NOH).($C_2N_2O_2$). C(:NOH).CH_3. Per stabilire se questo composto, da noi ottenuto [4] trattando con carbonato sodico la metilclorogliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH). Cl, fosse identico o no col composto $C_6H_8O_4N_4$ isolato da Behrend e Tryller [5] fra i prodotti dell'azione del cloridrato di idrossilamina sull'*olio* che risulta nella reazione fra l'acetone e l'acido nitrico, e che fu successivamente studiato da Steffens [6] il quale lo chiamò *composto di Tryller* lasciandone indeterminata la costituzione, abbiamo fatte nuove esperienze senza tuttavia giungere ad una conclusione, a meno di ammettere che in alcuni punti i lavori dei suddetti chimici siano completamente errati.

Il *composto di Tryller* fonde a 110° e dà un dibenzoilderivato fusibile a 155°, la nostra diossima fonde a 145° e dà un dibenzoilderivato fusibile a 160°; ambedue possono formare un cloridrato insolubile nell'etere e facilmente idrolizzabile; ma secondo Steffens (loc. cit.) il *composto di Tryller* scaldato con idrossido di sodio al 5 % si trasforma in un'anidride $C_6H_6O_3N_4$, trattato con permanganato potassico si decom-

[4] Questa Gazzetta 53. 709 (1923). [5] Ann. 283. 231 (1894). [6] Ann. 309, 246 (1899).

pone in acido acetico ed in acido nitrico, e secondo Behrend e Tryller (loc. cit.), per azione dell'acido nitrico fornisce un composto $C_6H_6O_5N_4$. La diossima del perossido della diacetilgliossima invece non forma anidride, e per azione dell'acido nitrico e del permanganato viene deidrogenata nel perossido di cui diremo fra poco: non ci pare quindi logico che al *composto di Tryller* si continui ad attribuire (come è fatto nel " Beilstein „ ed in alcuni trattati di chimica organica) la formola $CH_3.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).CH_3$, la quale indubbiamente ed esclusivamente spetta al nostro composto.

Osazone del perossido della diacetilgliossima $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).(C_2N_2O_2).C(:N.NHC_6H_5).CH_3$. Risulta per azione del carbonato sodico sul *fenilidrazone del cloroisonitrosoacetone* $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).C(:NOH).Cl$ il quale fu già da uno di noi descritto in una vecchia Nota ([7]) e preparato, allora, per trattamento con fenilidrazina del cloroisonitrosoacetone $CH_3.CO.C(:NOH).Cl$ in soluzione alcoolica. Soggiungiamo ora che esso si ottiene molto più facilmente e con migliore rendimento (cioè senza che, come prodotto secondario, si origini cloridrato di fenilidrazina) aggiungendo a freddo al cloroisonitrosoacetone sciolto nell'acido acetico glaciale la quantità teorica di fenilidrazina e diluendo con acqua dopo qualche ora. Cristallizzato dal benzene si presenta in prismetti di leggero colore giallo bruno, fusibili a 127° con viva decomposizione, cioè ad una temperatura un po' più elevata di quella (123°) data precedentemente.

trov. %: Cl 17,05 ; 16,90.
per $C_9H_{10}ON_3Cl$ calc. : 16,79.

Per trasformarlo nell'*osazone del perossido della diacetilgliossima* $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).(C_2N_2O_2).C(:N.NHC_6H_5).CH_3$ lo si scioglie in etere, lo si agita con una soluzione acquosa al 5 % di carbonato sodico, e, dopo aver lavato l'etere con acqua, si elimina il solvente e si cristallizza il residuo dall'alcool. Si presenta in prismi ben definiti, giallo-bruni, fusibili a 176° senza decomposizione.

trov. %: C 61,82 ; H 5,20 ; N 23,65.
per $C_{18}H_{18}O_2N_6$ calc. : 61,71 5,14 24,00.

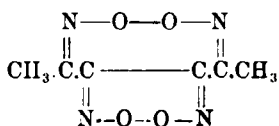
Questo osazone era già stato ottenuto da Sloan Mills ([8]) trattando con fenilidrazina l'*olio* il quale risultà decomponendo col calore il prodotto dell'azione del tetrossido d'azoto sull'isonitrosoacetone, e che, secondo detto Autore, contiene il perossido della diacetilgliossima $CH_3.CO.(C_2N_2O_2).CO.CH_3$: la preparazione col nostro metodo ne dimostra la struttura.

([7]) Questa Gazzetta 37, II. 70 (1907). ([8]) Chem. News. 88. 228 (1903).

Poichè Sloan Mills (loc. cit.) non lo descrive, soggiungeremo che l'osazone del perossido della diacetilgliossima è poco solubile a caldo e meno a freddo nell'alcool; poco solubile anche a caldo in etere, cloroformio, benzene; solubile a freddo in acetone; insolubile in ligroina bollente e nell'idrossido di sodio.

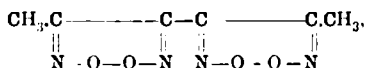
XLIV. — Diperossidi di tetraossime.

Perossido della diossima del perossido della diacetilgliossima

```
        N—O—O—N
        ||      ||
CH3.C.C ———— C.C.CH3
      ||      ||
      N--O--O—N
```

Si forma: *a*) trattando con tetrossido di azoto la soluzione eterea della diossima del perossido della diacetilgliossima CH_3.C(:NOH).($C_2N_2O_2$). C(:NOH).CH_3, per il che si separa senz'altro cristallizzato; *b*) introducendo la diossima in una miscela di volumi eguali di acido nitrico d = 1,40 e di acqua, per il che ha luogo spontaneamente una moderata reazione e, mentre si svolgono composti nitrosi, il perossido si separa come polvere gialla. Questa dev'essere raccolta dopo 12 ore, altrimenti il rendimento (che è del 75 $^0/_0$ circa) diminuisce in seguito alla ulteriore azione dell'acido nitrico sul perossido stesso; *c*) aggiungendo poco a poco alla soluzione acquosa diluita della diossima una soluzione al 3 $^0/_0$ di permanganato potassico, per il che il perossido si separa dal liquido non appena questo si decolora [9].

Nel primo caso il perossido della diossima del perossido della diacetilgliossima si ottiene, dopo lavatura con etere, perfettamente puro in laminette gialle splendenti fusibili a 187° con vivissima decomposizione [10]; nel secondo e nel terzo caso occorre cristallizzarlo una volta dall'alcool.

(9) Sarebbe stato interessante vedere se per azione del tetrossido di azoto sulla tetraossima CH_3.(C:NOH)$_4$.CH_3 risulta il suddetto diperossido o quest'altro

```
CH3.C ———— C—C ———— C.CH3,
  ||       ||  ||      ||
  N -O—O—N   N—O - O—N
```

ma la tetraossima del dimetiltetrachetone non è conosciuta. (10) L'analisi di questa sostanza presenta perciò grandi difficoltà.

trov. %: C 36,39 ; H 3,49 ; N 28,06-28,58.

per $C_6H_6O_4N_4$ calc. : 36,36 3,03 28,28.

La determinazione del peso molecolare in naftalene ha dato i seguenti risultati:

trov. P. M.: 195–189.

per $C_6H_6O_4N_4$ calc. : 198.

E' quasi insolubile nell'acqua; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, benzene, acetone; pochissimo solubile a freddo in cloroformio, etere, ligroina.

Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato con colorazione gialla la quale diventa verde per aggiunta di fenolo. Si scioglie a caldo nella soluzione diluita di carbonato sodico con colorazione rosso-bruna; acidificando poi il liquido si ha sviluppo di composti nitrosi.

Riscaldato brevemente all'ebollizione con acido cloridrico o solforico diluiti fornisce una sostanza bianca ([11]), la quale isolata per distillazione col vapore e cristallizzata dall'alcool acquoso si presenta in aghi appiattiti fusibili a 75° senza decomposizione ed ha la formola $C_6H_6O_7N_4$

trov. %: C 29,36 ; H 2,64 ; N 22,83.

per $C_6H_6O_7N_4$ calc. : 29,27 2,44 22,77;

confermata dalla determinazione del peso molecolare in acido acetico.

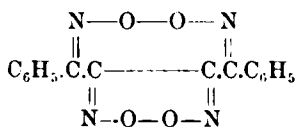
trov. P. M.: 243-246.

per $C_6H_6O_7N_4$ calc. : 246.

La stessa sostanza si origina anche, ma lentamente e sempre con piccolo rendimento, per azione di detti acidi a freddo, e perfino per azione dell'acido nitrico, ed è per questo motivo che, come abbiamo già detto, il diperossido preparato coll'acido nitrico deve essere raccolto dopo 12 ore al massimo. Essa è solubile a freddo nei comuni solventi organici, salvo la ligroina nella quale è discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo. E' un po' solubile nell'acqua e facilmente volatile col vapore. Si scioglie nell'idrossido di sodio con colorazione gialla e nell'acido solforico concentrato senza colorazione, anche in presenza di fenolo. Nulla possiamo per ora dire sulla sua costituzione.

([11]) Contemporaneamente si formano ammoniaca, acido cianidrico ed acido ossalico.

Perossido della diossima del perossido della dibenzoilgliossima

```
          N—O—O—N
          ‖         ‖
C6H5.C.C————C.C.C6H5
          ‖         ‖
          N—O—O—N
```

Risulta sia per azione del tetrossido di azoto sulla soluzione eterea della diossima del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).(C_2N_2O_2).C(:NOH).C_6H_5$, ed allora lo si ottiene senz'altro puro dopo una semplice lavatura con etere ove è insolubile; sia riscaldando brevemente la diossima con acido nitrico d = 1,40. nel qual caso conviene prima lavarlo con acido nitrico e poi con alcool bollente.

Si presenta come polvere gialla microcristallina fusibile a temperature comprese fra 162° e 168° a seconda del modo di riscaldamento.

trov. %: N 17,40.

per $C_{16}H_{10}O_4N_4$ calc. : 17,39.

E' praticamente insolubile anche a caldo nei comuni solventi organici e nell'idrossido di sodio; solubile a freddo nell'acido solforico concentrato con colorazione giallo aranciata che passa al bruno per aggiunta di fenolo.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1924.

RUGGERI G. — Ricerche sulle diossime. - XXIII.

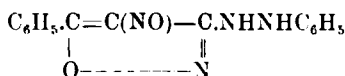
Malgrado che molti Autori si siano occupati del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ (difenildinitrosoacile, dibenzoilfurossano), mancano tutt'ora dati esatti sul suo modo di formazione e sul suo comportamento verso la fenilidrazina.

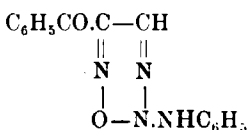
Si ammette bensì che quando esso risulta per azione dell'acido nitrico sull'acetofenone $C_6H_5.CO.CH_3$ secondo il noto metodo di Hollemann [1], si passi, come prodotti intermedi, per l'isonitrosoacetofenone

[1] Rec. trav. chim.. II. 259 (1892) e **29**. 283 (1910).

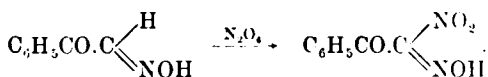
$C_6H_5.CO.C(:NOH).H$ e per l'acido benzoilmetilnitrolico $C_6H_5.CO.C(:NOH).(NO_2)$; ma effettivamente si è soltanto riconosciuto che il perossido della dibenzoilgliossima si ottiene anche trattando con acido nitrico il sale sodico dell'isonitrosoacetofenone ([2]), senza che sia mai stata data alcuna prova della supposta trasformazione preliminare di quest'ultimo in un acido nitrolico.

Così pure, se, in base alle asserzioni di Klingemann ([3]), si può ritenere che trattando con fenilidrazina il perossido della dibenzoilgliossima risulti benzoilfenilidrazina simmetrica $C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5$, nulla si sa degli altri prodotti *diretti* della reazione, uno dei quali, tenendo conto delle ricerche di Wieland e Gmelin ([4]), dovrebbe essere la benzoilfenilidrazinogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NHNH.C_6H_5$ il cui anidroderivato, cioè il γ fenilidrazino-β-nitroso-α-fenilisossazolo

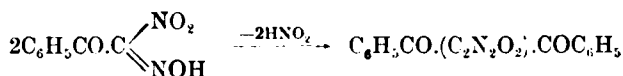
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}C(NO){-}C.NHNHC_6H_5 \\ \;\;|\qquad\qquad\quad\; \| \\ \;O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}N \end{array}$$

fu forse già isolato da Boeseken ([5]) che lo considerò come l'anilide del benzoilisotriazossolo

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.C{-}CH \\ \qquad\quad\;\; \| \quad \| \\ \qquad\quad\;\; N \;\; N \\ \qquad\quad\;\; | \quad\; | \\ \qquad\quad\;\; O{-}N.NHC_6H_5 \end{array}$$

Per colmare le suddette lacune ho pensato di studiare l'azione del tetrossido di azoto sull'isonitrosoacetofenone e di ripetere le esperienze di Klingemann e di Boeseken (loc. cit.); giungendo alle seguenti conclusioni:

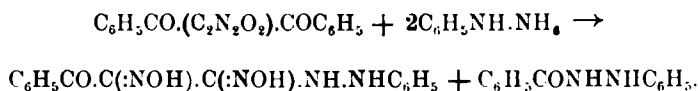
1) il tetrossido di azoto trasforma l'isonitrosoacetofenone in acido benzoilmetilnitrolico

$$C_6H_5CO.C\begin{cases} H \\ NOH \end{cases} \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5CO.C\begin{cases} NO_2 \\ NOH \end{cases}$$

([2]) Ber. 21, 2837 (1888). ([3]) Ann. 269, 130 (1892). ([4]) Ann. 375, 297 (1910). ([5]) Rec. trav. chim., 16, 318 (1897).

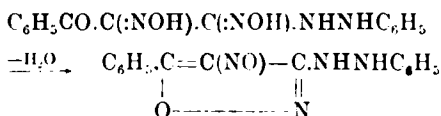
Il perossido della dibenzoilgliossima risulta dalla condensazione di due molecole di acido benzoilmetilnitrolico con eliminazione di due molecole di acido nifroso :

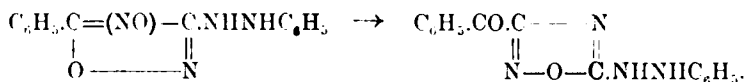
$$2C_6H_5CO.C\begin{matrix}\nearrow NO_2\\ \searrow\!\!\searrow NOH\end{matrix} \xrightarrow{-2HNO_2} C_6H_5CO.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$$

2) il prodotto *diretto* della reazione fra il perossido della dibenzoilgliossima e la fenilidrazina è la benzoilfenilidrazinogliossima, che prende origine in questo modo :

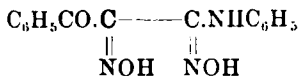
$$C_6H_5CO.(C_2N_2O_2).COC_6H_5 + 2C_6H_5NH.NH_2 \rightarrow$$

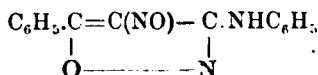
$$C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).NH.NHC_6H_5 + C_6H_5CONHNHC_6H_5.$$

Essa è poco stabile e perde facilmente una molecola di acqua dando il γ-fenilidrazino-β-nitroso-α-fenilisossazolo

$$C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).NHNHC_6H_5$$

$$\xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} C_6H_5.C{=}C(NO){-}C.NHNHC_6H_5 \\ |\qquad\qquad\quad \| \\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}N \end{matrix}$$

il quale per riscaldamento con alcuni solventi organici si isomerizza in un'azossima, e precisamente nel 3-benzoil 5-fenilidrazino-furo-(ab$_1$)-diazolo

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}(NO){-}C.NHNHC_6H_5 \\ |\qquad\qquad\quad \| \\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CO.C{-}{-}{-}N \\ \|\qquad\quad \| \\ N{-}O{-}C.NHNHC_6H_5. \end{matrix}$$

La fenilidrazina si comporta dunque verso il perossido della dibenzoilgliossima in modo analogo all'anilina, cioè come una base. E' però da osservare che mentre io sono riuscito ad ottenere allo stato di purezza la benzoilfenilidrazinogliossima che più avanti descrivo, nè Boeseken, nè Wieland e Gmelin (loc. cit.) poterono isolare la benzoilfenilaminogliossima

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO.C & \text{———} & C.NHC_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array}$$

ma soltanto il suo anidroderivato, il γ-anilino-β-nitroso-α-feuilisossazolo

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C{=}C(NO) - & C.NHC_6H_5 \\ | & | \\ O\text{————} & -N \end{array}$$

D'altra parte, siccome secondo Sloan Mills ([6]) il perossido della diacetilgliossima $CH_3CO.(C_2N_2O_2).COCH_3$ è trasformato dalla fenilidrazina dapprima nel fenilidrazone $CH_3CO.(C_2N_2O_2).C(:NNHC_6H_5).CH_3$ e poi nell'osazone $CH_3.C(:NNHC_6H_5)\ (C_2N_2O_2].C(:NNHC_6H_5).CH_3$, esiste evidentemente una notevole differenza nel comportamento dei due perossidi, la quale, come risulta da ricerche che ho in corso e che riferirò quanto prima, si manifesta pure verso altri reattivi del carbonile.

Azione del tetrossido di azoto sull'isonitrosoacetofenone. — Trattando gr. 10 di isonitrosoacetofenone $C_6H_5.CO.C(:NOH).H$, sciolto in etere anidro e raffreddato in miscela frigorifera, con gr. 3,2 ($^1/_2$ mol.) di tetrossido di azoto, il liquido si colora dapprima intensamente in bruno, poi in verde ed in ultimo diventa giallognolo. Lavando con acqua la soluzione ottenuta e lasciando evaporare l'etere all'aria si ottiene una massa pastosa che contiene l'acido benzoilmetilnitrolico $C_6H_5CO.C(:NOH).(NO_2)$ e che introdotta in un essiccatore a vuoto svolge per qualche tempo composti nitrosi trasformandosi nel perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5CO.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$. Questo cristallizzato dall'alcool si ottiene subito perfettamente puro e fusibile a 87° senza decomposizione.

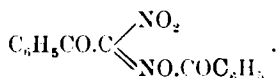
Nella reazione, che ha luogo con rendimento quasi quantitativo, non si formano tracce dell'isomero (o polimero) fusibile a 178°, il quale invece prende origine nella proporzione dell'8 % circa se si parte dall'acetofenone ([7]). Inoltre il perossido preparato come è detto sopra cristallizza benissimo da qualunque dei comuni solventi organici, mentre, come è noto, quello greggio ha grande tendenza di separarsi liquido.

A questo proposito credo opportuno far osservare l'analogia fra la trasformazione spontanea dell'acido benzoilmetilnitrolico nel perossido

([6]) Chem. News, 28, 228 (1903). ([7]) *Hollemann.* Ber. 20, 3360 (1887).

della dibenzoilgliossima e la sintesi dello stesso perossido dal cloroisonitrosoacetofenone mediante il carbonato sodico, da me descritta nella Nota XIV (*): nel primo caso si eliminano due molecole di acido nitroso $2C_6H_5CO.C(:NOH).NO_2 \xrightarrow{-2HNO_2} C_6H_5CO(C_2N_2O_2)COC_6H_5$, nel secondo due molecole di acido cloridrico $2C_6H_5CO.C(:NOH).Cl \xrightarrow{-2HCl} C_6H_5CO(C_2N_2O_2)COC_6H_5$.

Benzoilderivato dell'acido benzoilmetilnitrolico

$$C_6H_5CO.C\begin{cases}NO_2\\NO.COC_6H_5\end{cases}.$$

Dopo aver lavato con acqua la soluzione eterea nella quale è avvenuta la reazione fra il tetrossido di azoto e l'isonitrosoacetofenone, si addiziona un eccesso di cloruro di benzoile e quindi, agitando e raffreddando in ghiaccio, si fa gocciolare una soluzione diluitissima di idrossido di sodio (al 2-3 %). Ogni goccia che cade provoca una comparsa fugace della caratteristica colorazione rosso sangue dei sali degli acidi nitrolici. Quando il liquido non si colora più si aggiunge un eccesso di idrossido di sodio al 10 %, si lascia evaporare l'etere all'aria, si separa la massa pastosa giallo-verdastra che galleggia, la si lava prima con acqua, poi con alcool, ed infine la si scioglie in poco alcool bollente. Col raffreddamento cristallizza il *benzoilderivato dell'acido benzoilmetilnitrolico* $C_6H_5CO.C\begin{cases}NO_2\\NO.COC_6H_5\end{cases}$ in prismetti leggermente paglierini fusibili a 138° senza decomposizione.

trov. %: N 9,35.

per $C_{15}H_{10}O_5N_2$ calc. : 9,39.

E' solubile a freddo nel cloroformio e nell'acetone; molto a caldo e meno a freddo in alcool ed in benzene; quasi insolubile in etere; poco solubile a caldo e quasi affatto a freddo in ligroina.

Cloroisonitrosoacetofenone $C_6H_5CO.C(:NOH).Cl$. — Se nella soluzione eterea dell'acido benzoilmetilnitrolico, ottenuta come è stato detto precedentemente e seccata con solfato sodico anidro, si fa passare una corrente di acido cloridrico gassoso, il liquido si colora dapprima in giallo, poi in rosso ed infine in bruno, mentre si svolgono composti nitrosi. Dopo riposo si lava con acqua fredda, si lascia evaporare l'etere all'aria ed il residuo si cristallizza dal cloroformio: si ottiene così il

(*) Questa Gazzetta **53**, 712 (1923).

cloroisonitrosoacetofenone in prismi bianchi fusibili a 132°. La reazione che ha luogo in dette condizioni $C_6H_5CO.C(:NOH).NO_2+HCl \rightarrow C_6H_5CO.C(:NOH).Cl+HNO_2$ è perfettamente analoga alla trasformazione dell'acido acetilmetilnitrolico in cloroisonitrosoacetone $CH_3CO.C(:NOH).NO_2+HCl \rightarrow CH_3CO.C(:NOH).Cl+HNO_2$ già osservata da Behrend e Schmitz ([9]).

XLV. **Benzoilfenilidrazinogliossima** $C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).NHNHC_6H_5$. Si sciolgono a caldo in 100 cc. di etere gr. 10 di perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5CO.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$, si raffredda in ghiaccio e si aggiungono gr. 7.5 di fenilidrazina (2 mol.). Ha luogo un leggero autoriscaldamento e dopo qualche tempo, dal liquido, che si è colorato in giallo, comincia a separarsi una miscela cristallina di benzoilfenilidrazina $C_6H_5CO.NHNHC_6H_5$ e di benzoilfenilidrazinogliossima $C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).NHNHC_6H_5$, dalla quale per ripetute cristallizzazioni dall'alcool si ottiene la gliossima pura, in prismetti gialli fusibili a 138° con decomposizione.

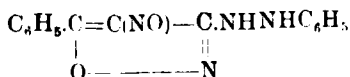
trov. %: N 18,56.

per $C_{15}H_{14}O_3N_4$ calc. : 18.79.

E' discretamente solubile in etere; abbastanza solubile a caldo e poco a freddo in alcool, cloroformio, acetone e benzene; quasi insolubile in ligroina bollente.

Si scioglie negli idrossidi dei metalli alcalini con colorazione giallo aranciata; è invece insolubile negli acidi diluiti.

γ-fenilidrazino-β-nitroso-α-fenilisossazolo

```
C6H5.C=C(NO)—C.NHNHC6H5
     |         ||
     O—————————N
```

Riscaldando moderatamente la benzoilfenilidrazinogliossima con acido acetico glaciale essa passa in soluzione ed il liquido si colora intensamente in rosso-bruno. Col raffreddamento si separano grossi aghi rossi i quali raccolti e lavati prima con acido acetico e poi con alcool fondono a 97° e perdono lentamente acido acetico già alla temperatura ordinaria, e più rapidamente se scaldati in stufa a 40°-50°, trasformandosi in γ-fenilidrazino-β-nitroso-α-fenilisossazolo, giallo aranciato, e fusibile a 106° con viva decomposizione.

trov. %: N 20,12.

per $C_{15}H_{12}O_2N_4$ calc, : 20,00.

[9]) Ann. 277, 317 (1893).

L'isossazolo è solubilissimo in alcool, cloroformio e acetone, molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool metilico e benzene; quasi insolubile in ligroina.

Si scioglie nell'idrossido di sodio diluito con colorazione giallo-aranciata; ma acidificando la soluzione si riottiene la benzoilfenilidrazinogliossima.

Come già ho detto, lo stesso composto era forse già stato ottenuto da Boeseken (loc. cit.), il quale lo ritenne l'anilide del benzoilisotriazossolo. Però egli asserisce che trattando con acido acetico glaciale l'olio sciropposo risultante per evaporazione dell'etere in cui eseguiva la reazione fra il perossido della dibenzoilgliossima e la fenilidrazina, risulta dapprima un *acetato* fusibile a 75° e trasformabile all'aria in una polvere gialla, la quale cristallizzata dall'alcool metilico fonde a 65°. I dati di Boeseken non collimano affatto coi miei e li ritengo errati, non avendo questo Autore potuto disporre della benzoilfenilidrazinogliossima pura.

γ fenilidrazino-β amino-α-fenilisossazolo

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5.C{=}C(NH_2)-C.NHNHC_6H_5 \\
\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad \| \\
\quad\;\; O \quad\cdots\cdots\quad N
\end{array}
$$

Si ottiene con rendimento quantitativo trattando con un piccolo eccesso di acido acetico glaciale e di polvere di zinco la soluzione alcoolica del nitrosoisossazolo raffreddata in ghiaccio. Diluendo con acqua, dopo filtrazione, precipita in fiocchi gialli, e purificato per soluzione in acido cloridrico e trattamento con acetato sodico, ed in ultimo cristallizzato dal toluene si presenta in squamette madreperlacee fusibili a 132° con decomposizione.

trov. %: N 21,37.

per $C_{15}H_{14}ON_4$ calc. : 21,42.

E' solubile a freddo in etere, alcool, cloroformio, acetone e benzene; poco solubile a caldo in ligroina ed in toluene e quasi affatto a freddo. E' solubile negli acidi minerali diluiti, dai quali riprecipita neutralizzando la soluzione.

3-benzoil-5-fenilidrazino-furo-(ab₁) diazolo

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5CO.C{-}{-}{-}{-}N \\
\qquad\quad\;\; \| \qquad\;\; | \\
\qquad\quad\;\; N-O-C.NHNHC_6H_5
\end{array}
$$

Questa azossima si origina per isomerizzazione del γ fenilidrazino-β nitroso α fenilisossazolo. A tale scopo basta riscaldare per qualche tempo

l'isossazolo con alcuni solventi organici, e, nel miglior modo, far bollire in apparecchio a ricadere gr. 2 di isossazolo con 10 cc. di anidride acetica per un quarto d'ora. A reazione ultimata, cioè quando il liquido che all'inizio è colorato intensamente in rosso, diventa giallo chiaro, si lascia raffreddare, si aggiunge acqua, si raccoglie e si lava la massa cristallina risultante e la si cristallizza dall'alcool bollente.

Il 3 benzoil-5-fenilidrazino-furo-(ab$_1$) diazolo così ottenuto costituisce lunghi aghi gialli splendenti fusibili a 172° senza decomposizione.

trov. %: N 19.94.

per $C_{15}H_{12}O_2N_4$ calc. : 20,00.

E' solubile a freddo in cloroformio, benzene e acetone ed un po' anche in etere; discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, ligroina e acido acetico glaciale.

Non si scioglie negli idrossidi dei metalli alcalini, e neppure negli acidi diluiti verso i quali è stabile anche all'ebollizione.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1924.

SEMERIA G. B. — Sulla configurazione dell'acido 2,3-oleico.

Quanto è noto finora sulle proprietà chimiche dell'acido 2,3-oleico $CH_3.(CH_2)_{14}.CH:CH.COOH$ non permette di stabilirne la configurazione, potendosi soltanto ritenere probabile che per la sua stabilità verso l'acido nitroso [1] esso appartenga alla serie elaidinica. Nè la determinazione delle sue costanti ottiche, recentemente fatta da Auwers [2], porta alcun contributo alla soluzione del problema, poichè, come risulta dalle osservazioni di Eykmann [3] sugli acidi oleico ordinario ed elaidinico $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_7.COOH$ e sugli acidi erucico e brassidinico $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.COOH$, gli acidi olefinmonocarbonici isomeri geometrici a peso molecolare elevato hanno eguale comportamento spettrochimico.

[1] *Ponzio*. Questa Gazz. 35, II. 135 (1904). [2] Ann. 433, 87 (1923). [3] Rec Trav. Chim. 12. 162 (1893).

Io ho pensato di stabilire la configurazione dell'acido 2,3-oleico applicando la regola trovata da Bruni ([4]) secondo la quale un composto saturo dà soluzioni solide solamente coi corrispondenti composti etilenici di configurazione *trans* e non con quelli di configurazione *cis*.

Perciò mediante un depressimetro di Eykmann graduato in ventesimi di grado (il quale permetteva l'apprezzamento del duecentesimo con una lente) ho anzitutto determinato la costante criometrica dell'acido 2, 3 oleico preparato secondo le indicazioni di Ponzio ([5]) e fusibile a 59°. In detto acido ho successivamente sciolto benzile, naftalene ed acido benzoico da me accuratamente purificati, ed ecco i risultati ottenuti :

Solvente: acido 2,3-oleico. Sostanza disciolta: Benzile $C_{14}H_{10}O_2$ = 210			Solvente: acido 2,3-oleico. Sostanza disciolta: Naftalene $C_{10}H_8$ = 128			Solvente: acido 2,3-oleico. Sostanza disciolta: Acido benzoico $C_7H_6O_2$ = 122		
c	abbassamento	K	c	abbassamento	K	c	abbassamento	K
1,2858	0.220	35.93	1,0781	0.300	36.00	0.9220	0.275	36,47
2,5074	0.425	35.59	1.8337	0,510	35,60	1,6311	0,485	36,31
3.6077	0.600	34.92	2.5960	0.725	35,74	3,1001	0.935	36,70
4,5281	0,750	34,86	3,6381	1.025	36,03	5.0122	1,475	35.90
Media 141.30 : 4 = 35.2.			Med. 143,37 : 4 = 35,84.			Med. 145,88 : 4 = 36.42.		

Media generale : (35.20 + 35,84 + 36,82) : 3 = 35,8.

Stabilita la costante criometrica dell'acido 2,3-oleico, ho determinato il peso molecolare di questo nell'acido stearico, impiegando il prodotto migliore fornito dalla ditta Kahlbaum e purificandolo ulteriormente col trasformarlo nell'estere metilico che fu distillato nel vuoto e quindi saponificato.

Dai dati criometrici qui sotto riferiti :

([4]) Questa Gazzetta. **30**, II, 59 (1900). ([5]) Questa Gazzetta, **34**. II, 77 (1904).

Solvente: acido stearico, K = 45.

Sostanza disciolta: acido 2,3-oleico M = 282.

	c	abbassamento	M		c	abbassamento	M
I)	0.9650	0,145	299	II)	1.2330	0,185	303
	1,7980	0,250	323		2,6411	0.345	346
	3.0905	0.400	347		3,0071	0.375	360
	3,9014	0,490	358		5,0247	0 619	365

risulta che i pesi molecolari trovati per l'acido 2,3-oleico vanno crescendo dalle concentrazioni più piccole a quelle più grandi, essendo già anormali in entrambe le prove fin dalle concentrazioni minori.

Anehe da questi altri dati, che si riferiscono alla determinazione del peso molecolare dell'acido stearico nell'acido 2,3-oleico.

Solvente: acido 2,3-oleico, K = 35,8.

Sostanza disciolta: acido stearico, M = 284.

c	abbassamento	M
1,5533	0,175	317
2.0292	0,225	322
2,8563	0 270	378
3,8844	0.325	538

appare un'anomalia la quale, quantunque non molto forte per la prima concentrazione, cresce assai rapidamente per le concentrazioni successive.

Concludendo: siccome l'acido stearico dà soluzioni solide coll'acido 2,3-oleico, a quest'ultimo acido si deve attribuire la configurazione *trans* (fumaroide)

$$\begin{matrix} CH_3.(CH_2)_{14} \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ COOH. \end{matrix}$$

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice " Italia „ - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il nom del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (189 Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volu Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov.°/₀: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societǎlei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Science
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenchemie.

Anno LV. FEBBRAIO 1925 Fasc. II.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Canneri G. e Fernandes L. — Solfiti e tiosolfati complessi delle terre rare. (19-II-925).

Ciusa R. e Parisi E. — Sui perossidi delle aldossime. (13-II 925).

Gastaldi C. — Acidi α chetoformidrossammici e derivati. (9-II-925).

Losana L. — Acido ferrico e ferrati (I). (18 II-925).

Scarpa O. e Denina E. — La resistenza elettrica posseduta dallo strato di trasmissione elettrodo-elettrolita. (2-XII-924).

BIGIAVI Dino e KINDT Giorgio — Ossidazione del benzolazofenolo.

Il p-ossiazobenzolo, come è noto, viene trasformato dall'acido peracetico nella miscela dei due benzolazossifenoli isomeri, fondenti rispettivamente a 156° e 117°. Contemporaneamente a questi, che rappresentano la quasi totalità dei prodotti di reazione, si forma anche un composto ad alto punto di fusione (p. f. 240°), nel quale pure si rivela la presenza dell'ossidrile fenolico ([1]).

I dati analitici di esso e di alcuni suoi derivati, il suo modo di formazione, ci portano a considerarlo come un prodotto di ossidazione di due molecole di un benzolazossifenolo, dalle quali differirebbe per due atomi di idrogeno in meno. Non ci è stato possibile, per le difficoltà sperimentali incontrate, chiarirne la struttura ed assegnargli una formula, che spieghi il suo modo di formazione.

Composto p. f. 240°. — Gr. 80 di benzolazofenolo vengono disciolti a caldo in circa 400 cm³. di acido acetico e addizionati di 80 gr. di perhydrol; si scalda fra 70-80° per 4 giorni. In questo tempo il liquido è divenuto giallo-bruno e si è andato formando un precipitato giallo-arancione. Si filtra a caldo e si lava accuratamente con acqua. Si hanno gr. 30 di prodotto, fondente fra 150-170°, che contiene una notevole quantità di benzolazossifenolo α (p. f. 156°): per eliminare quest'ultimo, si estrae a caldo ripetutamente con benzolo; il residuo, gr. 8, colorato in giallo-marrone, fonde a 235° in un liquido nero. Per analisi viene sciolto a caldo in molto alcool, filtrato e concentrato: si hanno cristallini duri, giallo-aranciati, che fondono a 240°.

		C	H	N
	trov. %:	66,47	4,55	12,68
per $(C_{12}H_9O_2N_2)_2$	calc.	67,30	4,26	13,10

([1]) *Angeli*, Rend. accad. Lincei **23**, 567 I. (1914). Anche nell'ossidazione del p.bromobenzolazofenolo $Br.C_6H_4.N = N.C_6H_4.OH$ si forma, oltre all'azossiderivato di forma α fondente a 156°, un composto solubile in alcali a p. f. 260°, del quale abbiamo eseguito una determinazione di azoto: N % trov. 9,56, il cui risultato è identico a quello calcolato per l'azossiderivato α. Non è però probabile che si tratti dell'isomero di forma β, perchè per riduzione con stagno e acido cloridrico, abbiamo avuto una base facilmente ossidabile all'aria, che non fonde neppure a 260° (il p-amminofenolo, che si sarebbe dovuto avere per riduzione dall'isomero β fonde a 184°) e che contiene il 12,50 % di azoto.

Lo stesso composto si ha, però con un rendimento molto scarso, ossidando con eccesso di perhydrol a 100° l'α benzolazossifenolo, sciolto in acido acetico; anche altri ossidanti come l'acido cromico, il perossido di piombo, il cloruro ferrico, in acido acetico dànno in piccolissima quantità il prodotto che fonde a 240°.

Questo composto anche allo stato solido scurisce leggermente alla luce; con gli alcali si colora in rosso, dando un sale poco solubile in acqua.

Dal cloruro stannoso e acido cloridrico viene ridotto, dopo molte ore di ebollizione con alcool, in anilina (reaz. di Runge, benzanilide), e in una base molto ossidabile, il benzoilderivato della quale fonde a 250°; la base è stata separata, dopo eliminazione dello stagno, concentrando il liquido acquoso-alcoolico acido, colorato in bruno, e aggiungendo a poco a poco una soluzione di carbonato ammonico; si ha un precipitato fioccoso bianco, che all'aria scurisce rapidamente per trasformarsi in una polvere grigio-violacea (gr. 0,8 da gr. 2,7 di prodotto di partenza p. f. 240°), che sopra lamina di platino si decompone ad alta temperatura senza fondere ([2]). Ne abbbiamo eseguita l'analisi, dopo averla lavata con etere.

trov. %: N 11,74.

per $(C_6H_6ON)_2$ calc. : 12,95.

Acetilderivato del composto p. f. 240°. — Si ottiene facendo bollire per due ore il composto con eccesso di anidride acetica. Diluito con acqua il liquido giallo-scuro, e decomposto l'eccesso di anidride con carbonato sodico, si separa l'acetilderivato come un prodotto pastoso, che seccato si trasforma in polvere giallo-marrone. E' solubilissimo in benzolo, quasi affatto in alcool; dall'alcool amilico si separa in fiocchetti bianco-giallicci, che non sembrano avere aspetto cristallino.

Per l'analisi furono purificati da questo solvente, lavando poi con alcool etilico. Inizia la fusione a 140° e a 150° è completamente fuso.

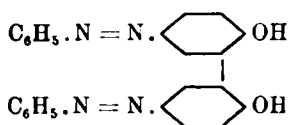
trov. %: C 65,68; H 4,32; N 11,0.

per $(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$ calc. : 65,86 4,35 10,97.

Una determinazione del peso molecolare usando come solvente la canfora secondo il metodo di Rast, ha dato come valore 550 (gr. 0,0071 di sostanza con gr. 0.1033 di canfora hanno dato un abbassamento di 5° nel punto di fusione), mentre per una formula $(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$ si calcola un peso molecolare di 510.

([2]) Non si può quindi identificare con il 5-5'-diamino-2-2'-diossidifenile, che fonde a 246° [Ber. 35, 310 (1902)].

L'acetilderivato si riduce con amalgama di alluminio in soluzione eterea; il liquido quasi incoloro si filtra e si agita per qualche tempo con ossido giallo di mercurio: questo annerisce, e contemporaneamente l'etere si colora in giallo-arancio. Distillato il solvente, il residuo che non ha aspetto cristallino, si tratta con idrato sodico alcoolico, in cui si scioglie con colorazione rossa: si diluisce con acqua e si tratta con acido carbonico; si separa una polvere rosso-mattone, fondente a 230° con decomposizione. Il punto di fusione ci mostra che il composto così ottenuto è diverso dall'azodifenolo, fondente a 184°:

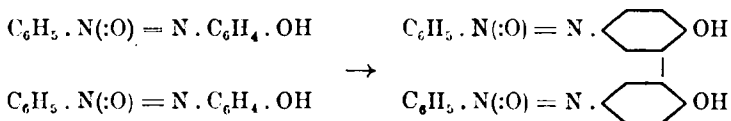
$$C_6H_5.N=N.C_6H_3(OH)$$
$$|$$
$$C_6H_5.N=N.C_6H_3(OH)$$

descritto da Robertson e Brady ([3]).

Etilderivato del composto p. f. 240°. — Si prepara scaldando a ricadere per 4 ore il sale sodico del composto sciolto in alcool assoluto con eccesso di ioduro di etile; dopo aver distillato l'alcool e ripreso con acqua, si filtra. Per purificare il prodotto ottenuto, si fa bollire con acetone, che lascia indisciolto l'etilderivato, fondente a 218° (gr. 0,80. da gr. 4 di prodotto fondente a 240°). Si cristallizza da molto benzolo, da cui si separa in cristallini cubiformi giallo-verdastri che fondono a 218-222°.

trov. °/$_0$: N 11.46.
per $(C_{14}H_{13}O_2N_2)_2$ calc. : 11,62.

Riguardo alla formula di struttura del composto fondente a 240°, si potrebbe pensare ad un'azione degli ossidanti, non infrequente nei fenoli, tendente ad unire, mediante eliminazione di due atomi di idrogeno, due anelli aromatici ossidrilati per formare derivati del difenile ([4]). Di solito si tratta di ossidazioni che hanno luogo nelle posizioni para od orto agli ossidrili. Dall'αbenzolazossifenolo $(C_6H_5N(:O)=N.C_6H_4OH)$, non dal β da cui non si forma, si può immaginare che prenda origine un composto, i dati analitici del quale corrispondono abbastanza bene con quelli del nostro prodotto fondente a 240°:

([3]) Chem. Soc. 103, 1479 (1913). ([4]) Cfr. *Meyer e Jacobson*, Org. Ch. p. 366 (1902).

$$C_6H_5 . N(:O) = N . C_6H_4 . OH \qquad\qquad C_6H_5 . N(:O) = N . \langle\text{ring}\rangle OH$$
$$\longrightarrow$$
$$C_6H_5 . N(:O) = N . C_6H_4 . OH \qquad\qquad C_6H_5 . N(:O) = N . \langle\text{ring}\rangle OH$$

Contro questa ipotesi stanno i dati sperimentali, perchè anzitutto, come abbiamo visto, per azione dell'amalgama di alluminio sull'acetilderivato del composto a p. f. 240° si perviene, dopo saponificazione, ad una sostanza solubile in alcali, che però fonde a 220° anzichè a 184° (come l'azodifenolo di Robertson e Brady); in secondo luogo il cloruro stannoso in soluzione acida, spezzando la molecola del nostro composto, non dà origine al 5-5' diamino-2-2'-diossidifenile (p. f. 246°).

Il nostro composto si forma nelle migliori condizioni dal benzolazofenolo con l'acido peracetico; dal β benzolazossifenolo non si ottiene; invece dall'isomero α si ha per mezzo di questi e di altri ossidanti (acido cromico, cloruro ferrico) con un rendimento assai scarso. Questo fatto può far supporre che forse è il benzolazofenolo che dapprima subisce un raddoppiamento della molecola.

In tema poi di comportamento fra loro differente dell'α e del β benzolazossifenoli isomeri:

$$C_6H_5 . N(:O) = N . C_6H_4 . OH \qquad\qquad C_6H_5 . N = (:O) . C_6H_4.OH$$

faremo notare che, mentre il secondo rimane inalterato, il primo in soluzione alcalina viene trasformato dal ferricianuro di potassio in una miscela non ben definita di prodotti, fra i quali nitrosobenzolo e un composto fondente a 193° che contiene l'11 % di azoto.

La diversità di comportamento va messa in relazione con la maggior difficoltà ad essere ossidato dal permanganato in soluzione alcalina, che presenta l'isomero β inconfronto dell'α, dando origine ad isodiazobenzolo.

Vogliamo ancora notare che l'idrato potassico ha azione solo a temperatura assai elevata sopra i due benzolazossifenoli: il sale potassico dell'isomero α, scaldato lentamente con un leggero eccesso di idrato, non subisce modificazioni fino a 285°; a questa temperatura si va trasformando in una sostanza polverulenta, quasi nera, solubile in alcali, da cui riprecipita con gli acidi.

L'isomero β in presenza di idrato potassico, solò a temperatura superiore a 300° viene modificato; scaldando, il suo sale potassico va assumendo struttura cristallina.

Firenze. — Laboratorio di Chim. Organica del R. Istituto di Studi Superiori.
Agosto 1924.

PADOA M. — Sulla variazione dei coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche con la frequenza.

Con una serie di esperienze compiute con diversi collaboratori [1] ho dimostrato che il coefficiente di temperatura delle reazioni fotochimiche esaminate è variabile con la frequenza e precisamente cresce col crescere della lunghezza d'onda.

Riprendendo un concetto che era stato espresso da tempo, interpretavo il fatto dicendo che le maggiori frequenze corrispondono alle temperature più alte, le minori alle più basse: pertanto gli atomi e le molecole che hanno assorbito luce a breve lunghezza d'onda sono le *più calde*. Questo concetto, adottato anche dal Trautz [2] può essere espresso sotto altra forma seguendo le moderne vedute chimico-cinetiche. Ciò è stato fatto dallo stesso A. e, con singolare precisione, da Pratolongo [3]: secondo il concetto di Marcelin ogni molecola, per essere messa in condizione di reagire chimicamente, esige il conferimento di una certa quantità di energia (energia critica relativa o energia di attivazione). Ora nel caso delle reazioni fotochimiche tale energia deve essere fornita dall'ambiente e tale apporto deve essere tanto maggiore quanto minore è quella fornita dalla luce che agisce. E poichè alle minori frequenze corrispondono i minori *quanta* ne viene di conseguenza che la temperatura ambiente farà sentire il suo effetto maggiormente quando agiscono queste minori frequenze: pertanto i coefficienti di temperatura debbono crescere col diminuire della frequenza. Solitamente questi coefficienti si calcolano dal rapporto fra la velocità di reazione ad una determinata temperatura e la velocità di reazione ad una temperatura inferiore di 10°:

$$r = \frac{K_{T+10}}{K_T}$$

[1] *M. Padoa* e *A. Zazzaroni*, Rend. Acc. Lincei **24**, I, 828; *M. Padoa* e *T. Minganti*, ibidem II, 97 (1915); *M. Padoa* e *A. Zazzaroni*, Rend. Acc. Lincei **25**, I, 808; *M. Padoa* e *L. Mervini*, ibidem II, 168; *M. Padoa* e *C. Butironi*, ibidem, 215 (1916). [2] Z. phys. Ch. **102**, 81 (1918). [3] Questa Gazzetta **48**, I, 121 (1918).

e possono essere messi in relazione semplice con le energie di attivazione o energie critiche essendo:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\psi_0 - \varepsilon}{T^2}$$

dove ψ_0 è l'energia molecolare media ed ε l'energia critica. Recentemente Tolman [4] ha ripreso tale concetto e vorrebbe esprimere sempre i coefficienti di temperatura coi valori di

$$\frac{d \ln K}{dT}$$

Comunque con la relazione:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{K_{T+10} - K_T}{10(K_{T+10} + K_T):2} = \frac{r-1}{5(r+1)}$$

è facile trasformare gli uni negli altri. E' interessante notare che lo stesso A. ammette la possibilità di un aumento del coefficiente di temperatura col diminuire della frequenza, oppure in altri casi, di una variazione inversa: nel primo caso l'energia di attivazione dovrebbe, come abbiamo veduto, crescere con la lunghezza d'onda, nel secondo dovrebbe diminuire. Ma poichè, come al solito, le quantità di energia e di bilanci termici non possono svelarci il meccanismo dei processi fotochimici, occorre indicare il significato delle variazioni di questi coefficienti di temperatura attraverso altri fatti.

Le importanti esperienze di Franck [5] e di Haber e Zisch [6] sull'eccitazione degli spettri di emissione mediante elettroni veloci e reazioni chimiche, ci porranno probabilmente in grado di svelare l'intimo meccanismo dei processi fotochimici. Franck sviluppa le vedute di Klein e Rosseland, i quali ritengono che elettroni veloci urtando atomi o molecole possono far saltare gli elettroni dall'orbita seguita ad altra più ampia *(quantensprünge)* ponendo tali sistemi in grado di emettere luce in una successiva fase. Dovendosi ammettere l'invertibilità del processo, si spiegherebbe così l'emissione di elettroni per azione della luce (effetto fotoelettrico); analogamente l'energia termica ad alta tem-

[4] J. Am. Soc. **45**, 2285 (1923). [5] Z. Physik. **9**, 259 (1922). [6] Z. Physik. **9**, 302 (1922).

peratura potrebbe venire assorbita producendo salti di quanta e così si spiegherebbe anche il fenomeno Edison.

Haber e Zisch, dal canto loro, producendo l'emissione di righe spettrali nelle fiamme a bassa temperatura a mezzo della reazione fra cloro e vapori di sodio, dimostrano che tale emissione non può avvenire se non attraverso urti delle molecole formate con quelle circostanti. Secondo questi autori la combinazione fra due particelle potrebbe avvenire in due modi:

a) se queste sono dotate di cariche avviene un salto di quanta e conseguente emissione di luce;

b) se sono neutre il processo è *adiabatico*, le orbite degli elettroni si dilatano, le molecole scaricano una parte dell'energia mediante urti sulle molecole circostanti, le quali a loro volta possono emettere luce.

Accettando queste vedute, il processo fotochimico elementare potrebbe seguire così; prima fase: assorbimento adiabatico di un quanta. Seconda fase: urto con altre molecole, e conseguente distacco di un elettrone o scissione di una molecola. Terza fase: reazioni chimiche. Poichè però esistono complicazioni nei processi fotochimici e principalmente la sensibilizzazione ottica, dovrebbe anche ammettersi che in certi casi le molecole che hanno assorbito la luce possono riemettere luce di maggiore frequenza (funzionando così da veri trasformatori capaci di inalzare il potenziale della energia raggiante) e questa luce finalmente agirebbe chimicamente. Tale idea, sostenuta dal Franck, corrisponde al concetto espresso da tempo dallo Stark, ed è appoggiata dal Winther ([7]) con dati sperimentali riferentisi all'energia assorbita nel processo di ossidazione dell'acido jodidrico sotto l'azione della luce, alla produzione dell'ozono mediante radiazioni di bassa frequenza in presenza di ossido di zinco, ed alla polimerizzazione della acridina in presenza di sostanze coloranti. Anche Weigert ([8]) esaminando il meccanismo di attivazione del cloro arriva a conclusioni analoghe.

Ed ora ritorniamo ai coefficienti di temperatura: i fatti sperimentali fino ad ora resi noti sono quelli sopra ricordati ed indicano una diminuzione del coefficiente di temperatura col crescere della frequenza. In base alle vedute ed ai fatti sperimentali qui ricordati sembra logico attribuire a questa variazione il seguente significato:

a) il processo fotochimico primario consista in una dissociazione di molecole ad esempio, di cloro. La molecola del cloro si può for-

([7]) Z. Wiss. Photog., **9**, 289 (1911); Z. Phys. Chem., **100**, 566 (1922); *C. Blatt*, 1922, III, 592 ([8]) Z. Phys. Ch. **106**, 407 (1923).

mare o dall'unione di due joni di segno contrario o dal passaggio di un elettrone da un atomo all'altro dello stesso elemento; il processo inverso dovrà avvenire con l'assorbimento adiabatico della luce e con gli urti molecolari. La dissociazione, cui è connessa questa migrazione di elettroni, non può avvenire che quando sia stata fornita una certa somma di energia alla molecola, sia per assorbimento di luce, che per via termica. Orbene, dire che con le minori frequenze, la energia critica è maggiore, equivale a dire che il supplemento di energia da fornirsi termicamente alle molecole per dissociarle è più grande che nel caso in cui si facciano agire le maggiori frequenze;

b) analogamente si potrebbe ragionare per il caso in cui il processo fotochimico primario consista nel distacco di un elettrone, come avverrà quando si formino joni o cambino di valenza gli joni preesistenti. In altre parole, dato il modello attualmente ammesso della costituzione atomica, ciò equivale all'idea, assai accettabile. che il passaggio di un elettrone da un atomo all'altro o il suo distacco esige tanta minore energia quanto più ampie sono le orbite degli elettroni. L'ammettere, col Tolman, che i coefficienti di temperatura potrebbero anche diminuire con lo aumentare della frequenza potrebbe condurre alla conclusione opposta, che sembra assai meno accettabile, per quanto non si possa escludere in modo assoluto, data la complessità dell'atomo e più della molecola, che l'energia critica sia in qualche caso maggiore per le maggiori frequenze.

Io avevo veramente ottenuto da qualche tempo dei risultati sperimentali che non avevo ancora pubblicato perchè incompleti e che denotavano questo comportamento speciale in certe reazioni fotochimiche. In seguito alle pubblicazioni ricordate, le esperienze vennero completate e rifatte con maggiore precisione e, contrariamente a quanto è stato trovato da me e dai miei collaboratori nelle altre reazioni fotochimiche, si è verificato che *nella reazione fotochimica di ossidazione dell'acido jodidrico, i coefficienti di temperatura diminuiscono col crescere della lunghezza d'onda.* Questo fatto potrebbe, come si è detto, interpretarsi secondo quanto dice Tolman, oppure, se si vuole ammettere che sempre la energia di attivazione sia maggiore per le minori frequenze, tale andamento anormale dei coefficienti di temperatura non può che denotare una trasformazione di frequenza da parte delle molecole che assorbono la luce. Questo è quanto da tempo avevo pensato e mi aveva spinto ad eseguire determinazioni dei coefficienti di temperatura in reazioni sensibilizzate. I risultati ottenuti denotano infatti variazioni anormali dei coefficienti di temperatura, ma sono ancora incompleti.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con la Dott.ssa NERINA VITA).

Le misure dei coefficienti di temperatura sono state eseguite per ciò che riguarda la reazione

$$2HJ + O = H_2O + J_2$$

prodotta mediante le seguenti zone luminose:

	rosso	verde	bleu
(λ in $\mu\mu$)	722 607	567-480	480-420

La zona violetta è stata esclusa non potendosi ottenere, con filtri, esente dal rosso. Di tutte le luci impiegate veniva escluso l'infrarosso mediante un filtro con allume di rocca. La sorgente di luce era un arco voltaico: per evitare gli errori dovuti alle inevitabili variazioni delle intensità luminose si compivano contemporaneamente due esperienze a temperature diverse con la stessa zona luminosa, e ciò utilizzando due palloni sferici eguali collocati ad eguale distanza ed eguale inclinazione rispetto all'arco. Questi palloni, come in altre nostre esperienze, servivano contemporaneamente da filtri e lenti convergenti. La temperatura dei due termostati veniva mantenuta rispettivamente a 20° e 40°.

La soluzione da sottoporsi all'azione della luce era costituita da volumi eguali di soluzioni normali di joduro potassico ed acido solforico. La quantità di jodio liberata veniva titolata con iposolfito normalcentesimo [9]. La reazione studiata ha luogo anche al buio e quindi è stato necessario determinare con la maggior cura quanta parte dello jodio liberato sia da attribuire a questa reazione oscura [10]. Il coefficiente

[9] Le precauzioni usate dal *Winther* [Z. Phys. Ch., **108**, 236 (1924)] per questa titolazione non avevano ragione d'essere, nel nostro caso, perchè abbiamo impiegato soluzioni diluite. [10] *Plotnikow* (Z. Phys. Ch. **58**, 214; **64**, 225) ha determinato i coefficienti di temperatura di qnesta reazione, trovando da 2,07 a 2,87 per il solo acido jodidrico; in presenza di acido cloridrico, che catalizza, trovò 1.34. Per il coefficiente della reazione; fotochimica con luce bianca trovò 1.39.

di temperatura medio ottenuto nelle nostre condizioni per tale reazione è di 1,30, ciò che corrisponde, per un dislivello di 20°, a 1,69. Per diminuire gli errori di esperienza si determinò, per ogni esperienza alla luce, la quantità di jodio liberata al buio a 40° e si calcolò quella liberata a 20° mediante il coefficiente predetto. Dalle quantità liberate alla luce venivano sottratte queste quantità di jodio liberate al buio e poi si facevano i rapporti. Così si sono ottenute le seguenti serie di valori :

azzurro (tempo 25') 1,235 1,210 1,217 1,124 1,213 1,221 1,192 1,188
media 1,20

verde (tempo 80') 1,196 1,166 1,100 1,239 1,145 1,170
media 1,155

rosso (tempo 80') 1,042 1,096 0,988 1,140 0,987 1,084
media 1,068

Come si vede i coefficienti di temperatura di questa reazione fotochimica diminuiscono col crescere della lunghezza d'onda.

Riassunto : 1. In questa Nota vengono richiamati i risultati ottenuti in precedenza, riguardanti la variazione dei coefficienti di temperatura delle reazioni fotochimiche con la frequenza della luce. Questi risultati, vengono discussi in base alle moderne vedute chimico-cinetiche. Nei casi finora resi noti la variazione dei coefficienti di temperatura è nel senso dell'aumento col diminuire della frequenza ed è interpretata come una variazione dell'affinità fra atomi ed elettroni a seconda della frequenza della luce assorbita, nel senso che negli atomi o molecole che hanno assorbito luce di minore frequenza tale distacco esige maggior dispendio di energia.

2. Dalle esperienze di cui si dà conto nella presente Nota risulta che nella ossidazione fotochimica dell'acido jodidrico i coefficienti di temperatura, contrariamente a ciò che avviene in generale, diminuiscono col diminuire della frequenza. Ciò può interpretarsi :

a) con l'ammettere che in questo caso l'affinità fra atomi ed elettroni o l'energia di attivazione sia più grande per le maggiori frequenze.

b) più verosimilmente che, al contrario, essa sia sempre più grande per le minori frequenze e che tale variazione anormale dei coefficienti di temperatura denoti una trasformazione di frequenza da parte del corpo che assorbe la luce.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1924.

ROSSI G. e BOCCHI C. — Composti organomercurici colloidali.

In una nota precedente ([1]), è stato dimostrato come l'acetato di pentamercurio acetanilide goda della proprietà di dare soluzioni acquose colloidali.

In altra nota ([2]) si è descritto il modo per la preparazione dell'acetato di tetramercurioacetanilide il quale, pure, si scioglie in acqua allo stato colloidale.

Finalmente in una nota posteriore ([3]) uno di noi pubblicò il metodo per ottenere l'acetato di trimercurioacetanilide che, analogamente ai precedenti, gode della proprietà di dare soluzioni acquose colloidali.

Poichè gli acetati di mono e di dimercurioacetanilide preparati dal prof. Pesci non si sciolgono in acqua allo stato colloidale ne risulta che in questa serie di composti le proprietà colloidali si manifestano se il peso molecolare sorpassa un determinato limite, cosa che si ottiene allorquando il numero degli atomi di mercurio, entrati in nucleo, è maggiore di due.

È parso a noi interessante studiare un'altra serie di composti, non ancora conosciuti, e, precisamente, quella degli acetati di mercurio orto acetotoluide per vedere se, anche per queste sostanze, si verificava la proprietà di dare soluzioni colloidali, quando il numero degli atomi di mercurio, entrati in nucleo, e, di conseguenza, il peso molecolare, superava un certo limite.

Fino ad oggi, per quanto ci consta, non è stato preparato che l'acetato di dimercurioortoacetotoluide ([4]) il quale, dalla descrizione fattane dagli autori, non sembra dare soluzioni colloidali.

Non abbiamo trovato nella letteratura che sia stato preparato l'acetato di monomercurioortoacetotoluide.

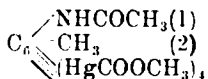
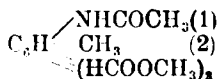
La serie dei composti mercuriati ottenuti dall'ortoacetotoluide doveva, presumibilmente, essere molto simile a quella degli acetati di mercurioacetaniiide data la stretta parentela fra le due sostanze ortoacetotoluide ed acetanilide.

Le esperienze hanno dimostrata giusta questa nostra supposizione ed hanno rivelato che anche gli acetati di mercurioortoacetotoluide

([1]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta, **42**, II 623. ([2]) *Raffo* e *Rossi*, questa Gazzetta, **44**, I, 109. ([3]) *Rossi*, questa Gazzetta, **52**, I 189. ([4]) *Walter Schoeller*, Ber., **45**, 2810.

acquistano la proprietà di sciogliersi in acqua allo stato colloidale quando il numero degli atomi di mercurio, entrati in nucleo, è maggiore di due.

Siamo infatti riusciti a preparare gli acetati di tetramercurio e di trimercurioortoacetotoluide corrispondenti alle seguenti formule:

$$C_6\begin{cases} NHCOCH_3 (1) \\ CH_3 \quad (2) \\ (HgCOOCH_3)_4 \end{cases} \qquad C_6H\begin{cases} NHCOCH_3 (1) \\ CH_3 \quad (2) \\ (HCOOCH_3)_3 \end{cases}$$

Acetato di tetramercurioortoacetotoluide — **Acetato di trimercurioortoacetotoluide**

PARTE SPERIMENTALE.

Acetato di tetramercurioortoacetotoluide. — Gr. 1,49 di ortoacetotoluide furono mescolati intimamente con gr. 12,72 di acetato mercurico e la miscela fu posta in tubo di vetro il quale venne immerso in bagno di olio.

Per elevamento della temperatura la massa, che dapprima si era rammollita, tornò verso i 100° a consolidarsi e fuse verso i 135° in un liquido giallognolo, trasparente, molto viscoso.

Elevando la temperatura il liquido cominciò a bollire e ad eliminare acido acetico e tale eliminazione divenne tumultuosa fra i 160° e i 166°.

Dopo circa 5 minuti primi di ebollizione la massa non dava più, se trattata con idrato di potassio, la reazione dell'ione mercurico.

Passati dieci minuti primi dal momento in cui era cessata la reazione dell'ione mercurico, si sospese il riscaldamento e la massa lentamente solidificò.

Presentava un aspetto gelatinoso e si scioglieva lentamente ma completamente in acqua.

La soluzione aveva colore giallastro, era fortemente vischiosa, scaldata a 100° coagulava ed il coagulo si ridiscioglieva per raffreddamento forse per distacco di acido acetico prima e di risalificazione dopo.

La soluzione, che era acida per acido acetico, sbattuta, spumeggiava abbondantemente; dializzata a lungo perdeva acido acetico e coagulava.

Soluzioni diluite di acido cloridrico, solforico, idrato di sodio e potassio, di sali alcalini e alcalino terrosi davano abbondante precipitato

dovuto, in parte, a prodotti di reazione fra l'acetato di tetramercurio-ortoacetotoluide e sostanze aggiunte ed, in parte, a veri e propri coaguli.

La soluzione non separava il soluto nè per aggiunta di acido acetico (differenza da quella dell'acetato di pentamercurioacetanilide) nè per aggiunta di alcool (a differenza di quella dell'acetato di tetramercurio acetanilide).

Per aggiunta di acetone separò una sostanza amorfa gelatinosa, che venne separata per filtrazione, lavata ripetutamente con acetone e seccata nel vuoto su acido solforico. La sostanza secca era giallognola friabile e trasparente come la gelatina.

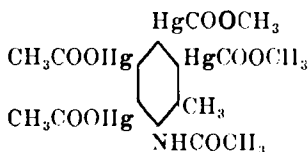
Polverizzata in mortaio si ridusse ad una polvere bianca che, seccata di nuovo nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 16,92; H 1,71; Hg 67,77.

per $C_{17}H_{19}O_9NHg_4$ calc. : 17,27; 1,60; 67,73.

Trattasi quindi dell'acetato di tetramercurioortoacetotoluide di questa costituzione:

$$C_6(HgCOOCH_3)_4(CH_3)(NHCOCH_3)$$

(anello benzenico con sostituenti: $HgCOOCH_3$, $HgCOOCH_3$, CH_3, $NHCOCH_3$, CH_3COOHg, CH_3COOHg)

Acetato di trimercurioortoacetotoluide. — Gr. 1,49 di ortoacetotoluide vennero mescolati intimamente con gr. 9,54 di acetato mercurico e la miscela, posta in tubo di vetro, immersa in bagno ad olio.

Per elevamento della temperatura la massa rammollì a 70°, indurì verso i 100°, rammollì di nuovo verso i 120-121° e fuse fra i 130-135°.

Cominciò a bollire e a perdere acido acetico verso i 158°, e, durante la ebollizione, la temperatura discese rapidamente a 145° per poi salire ancora e mantenersi costante sui 150°; dopo circa dieci minuti di ebollizione era cessata la reazione del mercurio ione.

Si proseguì ancora il riscaldamento per circa cinque minuti primi e poi lo si sospese.

La massa si indurì dando una sostanza vetrosa trasparente che si scioglieva lentamente, ma completamente, in acqua.

La soluzione era di colore giallognolo ed acida per acido acetico. Non coagulava per riscaldamento a 100°, era molto vischiosa e schiumeggiava abbondantemente se sbattuta.

Per dialisi prolungata perdeva acido acetico e coagulava.

Trattata con soluzione diluita di acido cloridrico, acido solforico, di idrato sodico e potassico, di sali alcalini e alcalino terrosi, precipitava abbondantemente.

Non precipitava nè per aggiunta di acido acetico nè per aggiunta di alcool.

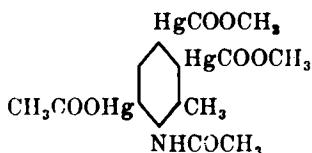
Solo un forte eccesso di acetone procurava la separazione di alquanta sostanza e si differenziava così, anche per questo carattere, dalla soluzione di acetato di tetramercurioortoacetotoluide.

La soluzione, lasciata a sè per qualche giorno, depositò una sostanza cristallina bianca che, separata per filtrazione e seccata nel vuoto su acido solforico, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

trov. %: Hg 64,73.

per $C_{15}H_{17}O_7NHg_3$ calc. : 65,00.

Trattasi quindi dell'acetato di trimercurioortoacetotoluide di questa probabile costituzione:

$$\text{benzene ring: } HgCOOCH_3,\ HgCOOCH_3,\ CH_3,\ NHCOCH_3,\ CH_3COOHg$$

Conclusioni. — Quanto si verifica nella serie dei diversi acetati di mercurioacetanilide trova analogo riscontro in quella degli acetati di mercurio ortoacetotoluide.

Anche per questi ultimi la proprietà di dare soluzioni colloidali è connessa col peso molecolare delle sostanze.

Tutte le proprietà descritte degli acetati di tetra e trimercurioortoacetotoluide dimostrano che queste due sostanze danno soluzioni acquose colloidali a differenza dell'acetato di dimercurioortoacetotoluide che non gode di tale proprietà.

Anche per le sostanze di cui tratta questa nota l'elettrolita stabilizzatore è l'acido acetico necessario ed indispensabile per la stabilizzazione delle soluzioni colloidali degli acetati di tri, tetra, pentamercurioacetanilide. Si deve ritenere come probabile che avvengano, nella coagulazione delle soluzioni mediante elevamento della temperatura dei fenomeni di idrolisi nel modo sopra accennato.

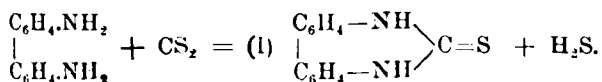
Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

ROSSI G. e CECCHETTI B. — Azione del solfuro di carbonio sulla benzidina.

Borodin ([1]), facendo bollire della benzidina con solfuro di carbonio ed alcool, ottenne una polvere cristallina, insolubile nei comuni solventi, solubile, senza decomposizione, in acido solforico.

Tale sostanza, per trattamento con acido cloridrico e con anidride fosforica, non dava origine ad alcun senfolo, differenziandosi così dalle tiouree arilate, come, ad esempio, dalla tiodifenilurea la quale, trattata con acido cloridrico a caldo, da origine a fenilsenfolo.

Più tardi Strakosch ([2]), trattando una soluzione alcoolica di benzidina con solfuro di carbonio, otteneva la stessa sostanza per la quale confermava la seguente formola (I) stabilita da Borodin :

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix} + CS_2 = (I) \begin{matrix} C_6H_4-NH \\ | \\ C_6H_4-NH \end{matrix} \!\!> C=S + H_2S.$$

Tale sostanza, secondo Strakosch, si ottiene già a freddo e meglio ancora a caldo, facendo bollire una soluzione alcoolica di benzidina con solfuro di carbonio in apparecchio a ricadere. Si ha svolgimento di idrogeno solforato e separazione della sostanza in questione ; questa, essendo insolubile nei solventi ordinari, non si può cristallizzare e bisogna quindi purificarla semplicemente per trattamento all'ebollizione prima con etere, poi con solfuro di carbonio ed, infine, con alcool avendo cura di filtrare la sostanza dopo ogni singolo trattamento onde eliminare, al massimo possibile, i solventi suddetti che tengono sciolte le impurità.

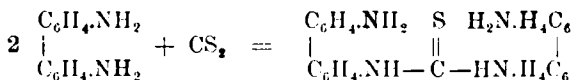
Secondo Strakosch si ottiene, insieme alla tiocarbobenzidina suddetta, un isomero costituito da una sostanza microcristallina solubile in alcool bollente.

Scopo delle nostre ricerche è stato quello di potere determinare la natura di questa sostanza che, come si vedrà, non è un isomero ma precisamente un composto avente ancora, secondo quanto riteniamo, due gruppi amminici liberi. Facendo reagire il solfuro di carbonio colla

([1]) *Borodin*, Jahres Ber. 356 (1860) ([2]) *Strakosch*, Ber. 5, 240.

benzidina, una molecola di quest'ultima, a spese di due idrogeni provenienti ciascuno da uno dei gruppi amminici, da origine, con un atomo di solfo dato dal solfuro di carbonio, ad una molecola di idrogeno solforato, mentre che il residuo bivalente =C=S si unisce ai due NH— della benzidina per dare origine alla sostanza di Borodin e cioè alla tiocarbobenzidina.

Contemporaneamente due molecole di benzidina, a spese di due atomi di idrogeno provenienti ciascuno da uno dei gruppi amminici delle due molecole di benzidina stessa, danno, con un atomo di solfo del solfuro di carbonio, una molecola di idrogeno solforato e si uniscono mediante il gruppo CS= per formare la tiocarbodibenzidina la quale è precisamente quella sostanza che, come noi crediamo di avere compreso, lo Strakosch considerò come un isomero della tiocarbobenzidina.

$$2 \begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} + CS_2 = \begin{array}{lcl} C_6H_4.NH_2 & S & H_2N.H_4C_6 \\ | & \| & | \\ C_6H_4.NH- & C & -HN.H_4C_6 \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE

Si trattarono gr. 49 di benzidina pura con gr. 10 di solfuro di carbonio e si pose il miscuglio in pallone munito di refrigerante a ricadere, dopo avere aggiunto ad essa dell'alcool anidro in quantità sufficiente perchè tutta la benzidina fosse completamente sciolta. Si scaldò poscia la soluzione ottenuta all'ebollizione. Dopo breve tempo si separò un abbondante precipitato giallo. Questo venne separato per filtrazione, posto in altro pallone munito esso pure di refrigerante a ricadere e trattato all'ebollizione con alcool anidro. L'alcool che scioglieva buona parte del precipitato venne filtrato a caldo. Per raffreddamento lasciò precipitare una sostanza cristallina che, separata per filtrazione, venne ancora trattata con alcool anidro ; la soluzione alcoolica venne filtrata e la sostanza cristallina, che si era separata di nuovo, fu filtrata alla pompa. In ogni trattamento con alcool, rimaneva indietro indisciolta una parte di sostanza, che era precisamente la tiocarbobenzidina di Borodin.

Dopo diversi trattamenti con alcool si ottenne finalmente una sostanza cristallina di colore giallognolo, perfettamente solubile in alcool a caldo, dal quale ricristallizzava per raffreddamento. Si scomponeva oltre i 200°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 72,95; H 6,15; N 13,96; S 7,65.

per $C_{25}H_{22}N_4S$ calc. : 73,17 5,36 13,65 7,80.

Questi risultati corrispondono molto bene ad una formola $C_{25}H_{22}N_4S$ quale compete al corpo della costituzione suddescritta formato cioè da due molecole di benzidina ed una di solfuro di carbonio con eliminazione di una molecola di idrogeno solforato. Questa nostra ipotesi sembra essere confortata dal fatto che questo corpo si diazota ed il diazoderivato può copularsi dando una sostanza che contiene ancora zolfo. Intorno a queste reazioni siamo oramai arrivati alla conclusione e pubblicheremo, fra breve, i risultati.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

ROSSI G. e ANDREANELLI M. — Conducibilità elettrica e potere coagulante degli acidi e delle basi.

E' nota la regola di Hardy che dice: *Il potere di precipitazione di un sale è determinato dalla valenza di uno dei suoi ioni. L'ione prevalente è il negativo o il positivo secondo che le particelle colloidali, in una caduta di potenziale, si muovono nel senso della corrente o in senso opposto. L'ione coagulante ha sempre carica contraria a quella delle particelle colloidali.*

La regola di Hardy non è assoluta e non si può trascurare l'obbiezione di Duclaux (¹) circa la concentrazione reale del coagulatore nè quella di Freundlich circa la relazione fra il potere adsorbente degli ioni ed il loro potere coagulante; come già osservava uno di noi (²). La regola di Hardy sarebbe perfetta se tenesse conto dell'affinità fra particelle colloidali, ioni stabilizzanti e ioni coagulanti.

Ad ogni modo non si può negare a tale regola il grande pregio di avere messo in evidenza la relazione innegabile fra carica delle particelle colloidali e carica dell'ione coagulante, fra potere coagulante e valenza degli ioni coagulanti.

(¹) Thèse de Paris, 1904. (²) *Rossi G.* Questa Gazzetta, 54, I, 227.

Picton e Linder prima [3] e Hardy poi [4] hanno trovato un'altra importante relazione fra il potere coagulante degli acidi e delle basi e la loro conducibilità elettrica.

Secondo questi autori soluzioni di acidi equicoagulanti rispetto a colloidi negativi avrebbero la stessa conducibilità elettrica ed altrettanto avverrebbe per soluzioni di basi equicoagulanti rispetto a colloidi positivi.

Al contrario invece soluzioni di acidi equicoagulanti rispetto a colloidi positivi, come pure soluzioni di basi equicoagulanti rispetto a colloidi negativi, avrebbero conducibilità elettrica assai differente.

Che il secondo fatto si verifichi, nulla di straordinario. Ciò è perfettamente conforme a quanto si è detto finora sullo stato colloidale.

Se prendiamo come esempio soluzioni di acidi equicoagulanti rispetto ad un colloide positivo, noi sappiamo dalla regola di Hardy, che la coagulazione viene operata dagli anioni, i quali distinguono i diversi acidi gli uni dagli altri; è logico quindi che il potere coagulante non stia in alcuna relazione colla conducibilità elettrica, dipendendo esso dalla concentrazione degli anioni, dalla loro affinità cogli ioni stabilizzanti e con le particelle colloidali.

Lo stesso ragionamento può applicarsi a soluzioni di basi equicoagulanti un colloide negativo mediante i loro cationi.

Risulta invece inspiegabile la prima relazione.

La conducibilità elettrica specifica di una soluzione di un acido dipende, per una data temperatura, dal numero degli ioni presenti e dalla loro velocità di migrazione.

La coagulazione operata da soluzioni di acidi sopra un colloide negativo dipende dagli ioni H e, sempre ammesso che, nella coagulazione, non intervengano altri fattori, le soluzioni dei diversi acidi, per essere equicoagulanti, dovrebbero avere lo stesso numero di ioni H.

Si comprende subito che le soluzioni di diversi acidi, aventi tutti lo stesso numero di ioni H, non possono avere la stessa conducibilità elettrica specifica.

D'altra parte quando noi aggiungiamo una soluzione di un acido in una di un dato colloide, la concentrazione dell'acido varia, poichè esso si diluisce e può variare quindi la dissociazione dell'acido.

Inoltre non possiamo escludere che intervengano azioni fra ioni dell'acido coagulatore, ioni degli elettroliti stabilizzatori e particelle

[3] *Picton* e *Linder*, J. Chem. Soc., **67**, 63 (1895). [4] *Hardy*, Proc. Roy. Soc., **66**, 110.

colloidali, le quali portino ad una modificazione della dissociazione elettrolitica dell'acido aggiunto.

Come si vede, tutto questo complesso di fatti rende assai poco probabile che, quanto hanno trovato Picton e Linder prima e Hardy poi, possa essere rigorosamente esatto.

Certo è che le velocità di migrazione degli ioni H e OH si differenziano altamente da quelle degli altri ioni, i quali hanno invece velocità relativamente assai poco diverse fra loro.

Questo fatto, assieme alla poca precisione dei metodi fino allora usati per determinare il potere coagulante degli elettroliti, spiegano abbastastanza bene perchè le risultanze sperimentali dei succitati autori non indichino che differenze assai piccole ritenute da essi come entranti nei limiti degli errori sperimentali.

Scopo del nostro studio è stato quello di vedere se, realmente, soluzioni di acidi aventi la stessa conducibilità elettrica avessero nel contempo lo stesso potere coagulante sopra colloidi negativi e se altrettanto avveniva sopra colloidi positivi per soluzioni di basi aventi la stessa conducibilità elettrica.

PARTE SPERIMENTALE.

Si è operato dapprima su colloidi negativi usando soluzioni di acidi aventi la stessa conducibilità elettrica specifica.

Si sono preparate soluzioni più pure possibili di trisolfuro di arsenico e rosso congo ambedue, come è noto, aventi particelle cariche negativamente.

D'altra parte si sono preparate due soluzioni, una di acido cloridrico e. l'altra, di acido solforico in modo che possedessero a 18° la stessa conducibilità elettrica specifica.

Per diluizione conveniente di soluzioni concentrate abbiamo ottenuto una soluzione di acido solforico ed una di acido cloridrico aventi le conducibilità qui sotto indicate e che furono da noi determinate :

Soluz. H_2SO_4 conducibilità elettrica specifica a 18° 0,09925.

» HCl » » » » 0,10900.

A soluzioni di trisolfuro di arsenico e rosso congo furono aggiunte quantità degli acidi sopra detti per vedere se essi avessero lo stesso potere coagulante.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

I. Soluzione colloidale di As_2S_3 contenente in 100 cc. gr. 0,0535 di As_2S_3.

Soluz. predetta As_2S_3 cc. 10 —HCl cc. 2: coagulazione completa.

Soluz. predetta As_3S_3 cc. 10 —H_2SO_4 cc. 2: coagulazione incompleta.

L'acido cloridrico manifesta maggiore potere coagulante.

Soluzione rosso congo contenente gr. 0,285 di rosso congo per $^{0}/_{0}$ cc.

Soluzione predetta rosso congo cc. 10 —H_2O cc. 10 —HCl cc. 0,5.

Soluzione predetta rosso congo cc. 10 —H_2O cc. 10 —H_2SO_4 cc. 5. Coagula più l'acido solforico.

Per eseguire analoghe esperienze su colloidi positivi si sono preparate 2 soluzioni di sesquiossido di ferro e di violetto di metile, soluzioni che, come è noto, hanno particelle cariche positivamente.

Usando poi lo stesso metodo di cui ci siamo serviti per preparare le soluzioni di acido cloridrico e solforico abbiamo ottenuta una soluzione di idrato potassico ed un'altra di idrato sodico le cui conducibilità sono qui sotto indicate:

Soluzione KOH conducibilità elettrica specifica a 18° 0,083242.

» NaOH » » » a 18° 0,083242.

Si è operato nello stesso modo come per i colloidi negativi. I risultati delle esperienze sono i seguenti:

Soluzione colloidale di Fe_2O_3 contenente in 100 cc. gr. 0,2540 di Fe_2O_3.

Soluzione predetta di Fe_2O_3 cc. 10 —NaOH cc. 0,8 coagula completamente.

Soluzione predetta di Fe_2O_3 cc. 10 —KOH cc. 0,8. Nessun coagulo.

La soluzione di NaOH dimostra avere un maggiore potere coagulante della soluzione di KOH.

Soluzione di violetto di metile contenente gr. 0, 3040 di violetto di metile in 100 cc.

Soluzione predetta di violetto di metile cc. 10 —NaOH cc. 0,1. Si ottiene coagulo.

Soluzione predetta di violetto di metile cc. 10 —KOH cc. 0,1: non coagula.

Anche per il violetto ha maggiore azione coagulante l'idrato di sodio.

Conclusioni: Le esperienze dimostrano che non è giusto il ritenere che soluzioni di acidi aventi la stessa conducibilità elettrica siano equicoagulanti rispetto ad un colloide negativo e che soluzioni di basi aventi pure la stessa conducibilità elettrica siano equicoagulanti rispetto a colloidi positivi.

La forza coagulante di un acido o di una base verso colloidi rispettivamente negativi o positivi dipende da moltissimi fattori e non si può certo esprimere con una legge così semplice, come quella di Hardy.

Nemmeno la modificazione di Perrin ([5]) è sempre esatta.

Essa ha valore solamente quando non vi sono azioni speciali fra ioni coagnlatori e ioni stabilizzatori, fra i primi ed i seconai e le particelle colloidali.

Perrin propone giustamente di modificare gli enunciati di Picton e Linder e di Hardy in questo modo:

La coagulazione di un idrosole negativo mediante i diversi acidi si produce per mezzo di soluzioni che contengono lo stesso numero di ioni idrogeno.

Ed ancora:

Le soluzioni basiche che hanno lo stesso potere coagulante verso un idrosole positivo contengono lo stesso numero di ioni ossidrili.

Si vede subito che il principio vale solo se noi consideriamo la coagulazione come un puro e semplice fenomeno elettrico; se noi vogliamo invece prendere in considerazione i fenomeni di adsorbimento positivi o negativi che uno di noi ([6]) ebbe già a rendere noti e che conducono alla neutralizzazione delle particelle e alla conseguente coagulazione, risulta allora evidente che anche la modificazione di Perrin non è priva di obbiezioni.

Del resto basta il fatto da noi riscontrato che il potere coagulante delle stesse soluzioni di acidi viene invertito in due differenti colloidi, entrambi negativi.

Infatti mentre una data soluzione di acido cloridrico coagula una soluzione di As_2S_3 maggiormente di una soluzione di H_2SO_4 avente la stessa conducibilità elettrica specifica di quella dell'acido cloridrico, la stessa soluzione di acido solforico ha un potere coagulante più alto della medesima soluzione di acido cloridrico, rispetto alla soluzione colloidale di rosso congo. Ammesso il principio di Perrin questa cosa non dovrebbe avvenire dato che se la soluzione dell'acido cloridrico coagula maggiormente di quella dell'acido solforico una soluzione di As_2S_3, la prima dovrebbe avere un maggior numero di ioni idrogeno della seconda. Quindi la stessa soluzione di acido cloridrico dovrebbe avere, rispetto al rosso congo, un maggior potere coagulante della soluzione di acido solforico suddetta, la qual cosa trova contrarie le risultanze sperimentali.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

([5]) *Perrin*, Journal Chim. et Phys., 3, 50 (1905). ([6]) *Rossi*, questa Gazzetta, loc. cit.

CECCHETTI B. — Sopra alcuni xantogenati.

Il Vitali, studiando i caratteri analitici del solfuro di carbonio, aveva osservato che, se ad una piccola quantità di solfuro di carbonio dibattuta con acqua si aggiungeva qualche goccia di alcool e di soluzione di idrato di potassio, il miscuglio assumeva colorazione gialla che passava a rosso vinoso per aggiunta di molibdato d'ammonio e acido solforico diluito. Riteneva che questa colorazione fosse dovuta a formazione di xantogenato di molibdeno.

Mi è parso interessante vedere se l'ipotesi del Vitali era giusta. Per questo ho operato sopra quantità più rilevanti di sostanze e sono riuscito a separare il composto rosso vinoso. Poichè dai risultati analitici rimane dimostrato che trattasi realmente di xantogenato di molibdeno ho approfittato della reazione indicata per ottenere anche il xantogenato di cadmio che non era conosciuto.

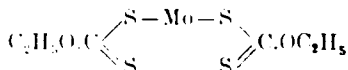
PARTE SPERIMENTALE.

Dibattendo del solfuro di carbonio con una soluzione alcoolica di idrato di potassio si produce etilxantogenato di potassio, aggiungendo quindi molibdato d'ammonio e acido solforico diluito (raffreddando fortemente), si ottiene un precipitato di color rosso vinoso che, filtrato, lavato ripetutamente con etere ed alcool, dà una polvere microcristallina di color nero.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

	H	Mo	S	C
trov. %:	2,68;	29,15;	38,13;	20,98.
per $C_6H_{10}O_2S_4Mo$ (P.M. 338.31) calc.:	2,47	28,37	37,90	21,28.

La formola probabile della sostanza dedotta dai risultati analitici è la seguente:

$$C_2H_5O.C\begin{matrix}\diagup S - Mo - S \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown S \qquad\quad S \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C.OC_2H_5$$

La reazione già descritta si può spiegare ammettendo che l'acido molibdico, che si libera quando si aggiunge ai prodotti della reazione

acido solforico diluito, venga ridotto ed il molibdeno passi dalla forma esavalente alla bivalente e, acquistando così carattere basico, reagisca con l'acido xantogenico messo in libertà dall'acido solforico stesso.

La sostanza non si scioglie nella maggior parte dei solventi, solo è pochissimo solubile nel solfuro di carbonio e nel tetracloruro di carbonio colorandoli in rosso vinoso. Fonde a 108° decomponendosi.

Preparazione del xantogenato di cadmio.

Si tratta un eccesso di solfuro di carbonio con una soluzione alcoolica di idrato di potassio quindi, dopo la formazione del xantogenato di potassio, che si può vedere dalla colorazione gialla che assume la soluzione, si aggiunge una soluzione di solfato di cadmio, acida per acido solforico, avendo cura di raffreddare fortemente.

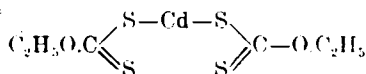
Si ottiene così un precipitato che, lavato con etere ed alcool si presenta sotto forma di cristalli di color giallo chiaro.

Sottoposta questa sostanza all'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: C 19,46; H 3,05; Cd 31,57; P. M. 354,71.

per $C_6H_{10}O_2S_2Cd$ calc. : 20,29 2,83 31,68.

La formola probabile della sostanza in esame è la seguente:

$$C_2H_5O.C\begin{matrix}\diagup S-Cd-S\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown S \qquad\quad S \diagup\!\!\diagup\end{matrix}C-O.C_2H_5$$

Quindi si può ammettere che la reazione avvenga per doppio scambio.

Il xantogenato di cadmio è insolubile nella maggior parte dei solventi, si scioglie pochissimo in ligroina e piridina a caldo; solubile negli acidi nitrico e solforico diluiti.

Scaldato a 159° assume colorazione rosso aranciata, a 270° diventa bruno scuro e si scompone senza fondere.

Le analisi sono state eseguite su prodotti non purificati (data la loro insolubilità). Questi prodotti si alterano rapidamente anche a temperatura ordinaria.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

VANZETTI B. L. — Sull'esistenza degli ortoarseniti alcalini.

La questione dell'esistenza di determinati sali degli acidi deboli del tipo dell'acido arsenioso, con le basi di varia energia, allo stato solido, o in soluzione è stato affrontato in vario modo, sia col tentare di separare i sali presupposti, sia col determinarne la esistenza in soluzione, mediante i metodi che la chimica fisica ci mette a disposizione, con le misure di conduttività ecc.

Per alcuni di questi sali la preparazione dalle soluzioni acquose è relativamente facile, per il basso valore che ha il prodotto di solubilità dei loro ioni componenti; questi sono i corrispondenti sali di metalli pesanti e in genere tutti quelli che hanno tendenza a formare prodotti insolubili in acqua.

Per molti altri, e precipuamente per quelli dei metalli alcalini, si può prevedere l'impossibilità dell'esistenza in soluzione acquosa, almeno in quantità rivelabili, per la facilità con cui subiscono la scomposizione idrolitica.

Nel caso speciale dell'anidride arseniosa, alla quale possono riferirsi acidi di diversa composizione, ancor più difficile è stabilire quali forme esistano sotto determinate condizioni. L'unica cosa che possiamo affermare con una certa sicurezza si è che all'atto della loro preparazione differenti fasi di equilibrio si vanno stabilendo nelle soluzioni acquose con le mutate condizioni di concentrazione dei singoli componenti, di temperatura ecc. Così se facciamo un'aggiunta graduale di base alla soluzione dell'acido e determiniamo la conduttività, otteniamo una curva di variazioni continue, in cui non si rileva alcun punto saliente che si possa riferire ad una precisa formazione di sali quando si passa per valori che corrispondono a rapporti stechiometrici [1].

La storia dei sali dell'acido arsenioso (orto-, meta- e piro-) è lunga e i risultati ottenuti lasciano invero a desiderare. Nei grandi libri di chimica inorganica, come il Gmelim-Kraut, si trovano i dati riguardanti i derivati di quasi tutti i metalli; ma frequenti sono le notizie contraddittorie. Studi comprensivi molto recenti non esistono, per quanto mi è noto, dopo quello ormai vecchio di Stavenhagen [2], dal quale si

[1] *Miolati* e *Mazzetti*, questa Gazzetta **31**, 93-139 (1901). [2] J. prakt. Chem. **51**, 1 (1895).

desumono ordinariamente le informazioni sull'argomento. La memoria di questo autore riporta tutte le notizie del suo tempo intorno agli arseniti conosciuti e preparati allo stato puro; come gli altri Autori egli si preoccupava sopratutto, anche per i sali dei metalli alcalini, della possibilità di prepararli allo stato puro. Per il sale potassico egli dice di esser riuscito ad ottenere il composto dell'acido orto: K_3AsO_3, allo stato puro cristallino, mentre per il sale sodico il corrispondente prodotto è venuto a mancare.

Il modo di preparazione di questi sali è sempre il più semplice; azione dell'alcali idrato sull'anidride in acqua, talora in presenza di alcool concentrato.

Intanto si continua a leggere in molti libri di testo, che il sale sodico dell'acido arsenioso è Na_3AsO_3, oppure si parla di arsenito senza altra indicazione. Nelle prescrizioni per la preparazione di soluzioni alcaline arsenicali, si procede come se fosse indiscussa la composizione di un arsenito a composizione definita, orto, o meta.

Di solito nella preparazione di questi sali (in soluzione s'intende) all'alcali idrato si preferisce la soluzione del carbonato corrispondente, sulla quale si fa agire (a caldo) l'anidride in quantità stechiometrica.

Si ammette così implicitamente che il carbonato venga decomposto dall'anidride arseniosa con la formazione di un sale, sia pure idrolizzato parzialmente, dell'acido arsenioso. Ora è ben difficile dire cosa contengono quelle soluzioni; è solo facile constatare che di anidride carbonica ne viene eliminata assai poca all'atto di produrre la reazione, anche se si opera a caldo. Già una vecchia osservazione di Bloxam [3] stabilisce che si scompongono così i $^{3}/_{4}$ del carbonato alcalino.

Tuttavia il fatto dell'aumentata solubilità dell'anidride nelle soluzioni di carbonati alcalini sta a significare che qualche cosa di chimico è avvenuto nel liquido e che ci troviamo di fronte ad una parziale scomposizione, anche se l'effetto non è visibile a tutta prima.

Si può affermare che nella soluzione le varie forme dell'acido arsenioso si trovano per così dire « in potenza », tanto è vero che da essa si può ottenere per es. per l'azione di $AgNO_3$, la precipitazione del corrispondente sale d'argento dell'acido ortoarsenioso Ag_3AsO_3, come pure di altri ortoarseniti insolubili, quantitativamente.

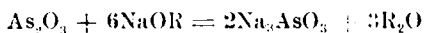
Partendo dalla considerazione che si sarebbe forse potuto ottenere l'arsenito alcalino qualora al momento della sua formazione fosse assente l'acqua, evitando così quel processo idrolitico, che ne impedisce appunto

[3] J. Chem. Soc., 15, 281, (1862).

l'esistenza, si cercò una reazione di formazione da cui potessero escludersi gli stessi ioni H' e OH' in quantità notevole.

Si sarebbe dovuto ricorrere per es. ad un solvente diverso dall'acqua, cosa difficile a trovarsi, perchè la massima parte dei solventi ordinari non discioglie almeno uno dei due reattivi (ossido alcalino ed anidride). D'altra parte volendo evitare anche la piccola quantità di acqua che troverebbe origine dall'unione dell'alcali idrato coll'anidride, pensai di ricorrere all'alcolato alcalino, come quello che si può dosare facilmente nel momento stesso della reazione.

Il piano era molto semplice: preparare l'alcolato alcalino e far reagire su di esso l'anidride arseniosa; avrebbe così dovuto originarsi dell'arsenito alcalino, e contemporaneamente dell'etere-ossido del radicale alcoolico secondo:

$$As_2O_3 + 6NaOR = 2Na_3AsO_3 + 3R_2O$$

Volevo vedere se così si sarebbe potuto ottenere il sale sodico Na_3AsO_3, che ancora sembra mancare alla serie.

I risultati, benchè non conformi all'aspettativa, misero in evidenza qualche fatto interessante ed è perciò che mi sono deciso a pubblicarli.

Le prime prove furono da me eseguite a Padova con l'aiuto del laureando in Chimica Farmaceutica G. Marenduzzo e le successive con la laureanda E. Petiti a Sassari, nella primavera del 1923.

PARTE SPERIMENTALE.

Un palloncino con refrigerante a ricadere e tubo a mercurio, per ottenere una leggera pressione. Furono preparati tanto l'alcolato sodio-etilico, quanto quello metilico, facendo reagire naturalmente l'alcool anidro in eccesso sul sodio, che invece era scrupolosamente ripulito e pesato. Sulla soluzione alcoolica dell'alcolato si faceva reagire l'anidride arseniosa purissima risublimata; da prima senza occuparsi dell'eventuale ossido volatile organico, poi tentando di condensarlo.

Constatato che l'alcool metilico come l'etilico sono pessimi solventi dell'anidride arseniosa, che praticamente non si discioglie, ci accorgemmo subito che mentre nella soluzione dell'alcolato metilico l'anidride si discioglie rapidamente a caldo; nell'alcolato etilico la soluzione non avviene neppure dopo prolungata ebollizione.

Operammo quindi sempre col derivato metilico. Si impiegavano da 3 a 7 gr. di sodio, con 50 a 150 cc. di alcool diligentemente depurato e disidratato; poi vi si aggiungeva la quantità stechiometrica di anidride arseniosa, corrispondente a 1 molecola per 6 atomi di sodio. Dopo disciolta l'anidride si distillava a b. m. l'alcool in eccesso, fino a ridurre il liquido a consistenza di sciroppo, che poi si abbandonava a cristallizzazione in essiccatore su cloruro di calcio, e nel vuoto. Questo si faceva sopratutto per mettersi al riparo da una possibile ossidazione all'aria.

Spesso la concentrazione e l'essiccamento si fecero senza togliere il liquido dei palloncini e talora anche aiutando la eliminazione dell'alcool eccedente, mediante una corrente di idrogeno.

Sul fondo dei recipienti si deponeva poco a poco una crosta bianca microcristallina (aspetto di piccoli mammelloni costituiti da aghetti minutissimi, disposti a sfera).

Così si può far cristallizzare tutta la massa. Abbiamo fatto delle separazioni dei singoli cristallizzati — tutti igroscopici in sommo grado — per determinarne la composizione, ma si avvertì subito che la composizione della massa totale non era omogenea, come avrebbe potuto aspettarsi: e ci accertammo in seguito con analisi quantitative (determinazioni iodometriche nella soluzione acquosa e meglio separazione dell'arsenico come solfuro) che se nelle prime porzioni si raggiungeva una percentuale di arsenito alcalino (calcolato come Na_3AsO_3) di quasi 80, nelle successive si trovavano valori bassissimi, fino a $^1/_5$ del teorico!

Le soluzioni trattate con $AgNO_3$ lasciavano precipitare in giallo l'arsenito argentico insolubile (Ag_3AsO_3); verso la fine della precipitazione il colore del precipitato volgeva al bruno e dopo raccolto ed essiccato diventava sempre più scuro, indicando riduzione più forte che d'ordinario, dovuta evidentemente all'azione del derivato organico dell'alcool.

Volemmo allora stabilire fino a qual punto la reazione si compie tra l'alcolato e l'anidride; non potendosi escludere che almeno in parte essa avvenga. E avendo notato che l'aggiunta dell'anidride alla soluzione dell'alcolato non provoca sensibile sviluppo gassoso, operammo in guisa da raccogliere per condensazione anche le traccie di etere metilico, che nella reazione si originasse. Fu dunque unito al refrigerante ascendente un tubo che permettesse di condurre i vapori o gas non condensati, dopo attraversato un tubo a cloruro di calcio, ad un serpentino speciale, immerso in un tubo di Dewar, in cui si introduceva anidride carbonica solida ed acetone. L'etere metilico si liquefa a −23°. Non ci riuscì mai di ottenerne allo stato liquido; solo dall'odore

e dalla combustibilità potemmo costatarne nelle ultime prove la formazione in piccola parte. In qualche caso la distillazione fu condotta in corrente di idrogeno puro; il risultato fu però sempre lo stesso. Altre volte potemmo costatare che le prime porzioni di alcool metilico distillato dopo l'aggiunta dell'anidride all'alcolato, contenevano un po' di prodotto più volatile, che gli conferiva un peso specifico minore e lo metteva in viva ebollizione col più lieve riscaldamento. Ma niente più di questo.

A titolo, di controllo eseguimmo anche un'altra esperienza. Ad uno dei prodotti della reazione espressamente preparato, dopo aver distillato tutto l'alcool libero, riscaldando in bagno d'aria e in corrente di idrogeno fino ad apparente esaurimento, fu aggiunta la quantità strettamente necessaria di acqua per scomporre l'alcolato teorico e fu sottoposto il liquido a nuova distillazione a b. m. Ne venne una certa quantità di alcool metilico (non controllato quantitativamente); il che dimostra che la reazione tra metilato e anidride è ben lungi dall'esser completa, e che neppure per questa via si può giungere ad ottenere l'ortoarsenito alcalino sufficientemente puro.

Una sola prova fu eseguita col potassio (l'As_2O_3 si discioglie più facilmente del metilato potassico che nel sodico) ma la soluzione sciropposa finale rimase limpida, senza deporre cristalli neppure dopo lungo tempo.

Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1924.

VANZETTI B. L. — La reazione dell'anidride arseniosa sui carbonati alcalini.

Nella precedente nota [1]. ho accennato alle difficoltà che s'incontrano nella preparazione o, per meglio dire, nella separazione allo stato puro degli arseniti alcalini, pel fatto, sopratutto, della loro solubilità in acqua e del processo di idrolisi che subentra all'atto stesso della loro formazione in soluzione acquosa e alla difficoltà di trovare solventi adatti, diversi dall'acqua.

[1] Questa Gazzetta, pag. 106.

Dato poi che l'acido arsenioso è molto debole, cosicchè i suoi sali si lasciano decomporre anche dal carbonico, è naturale domandarsi sotto quale forma esso deve trovarsi allorchè si discioglie nelle soluzioni acquose dei carbonati alcalini.

La prescrizione della Farmacopea per la preparazione delle soluzioni dell'anidride in quelle di carbonato si faccia a caldo. La pratica non è tanto necessaria perchè si ottenga più facilmente la scomposizione del carbonato, quanto perchè la soluzione dell'anidride è facilitata dal riscaldamento. A freddo si discioglierebbe pure; ma molto più lentamente. Infatti se l'anidride arseniosa è per sè poco solubile nell'acqua fredda e calda, diventa solubile appena nell'acqua si trovino ioni idrogenici, o meglio ioni ossidrilici delle soluzioni alcaline. Ma anche la *velocità* di soluzione dell'anidride viene influenzata dalla presenza di questi ioni; essa è proporzionale alla concentrazione loro. Più energicamente agisce l'OH; anche le tracce che si trovano in una soluzione di molecolagrammo di acetato sodico in 10 litri agiscono in questo senso; così pure un acido debole come l'acetico ([2]), senza tuttavia che si avverta in simili casi una maggiore solubilità.

Quanto alla constatazione dell'esistenza di sali alcalini dei differenti acidi orto-, meta-, piro-, che furono oggetto di studio da parte di tanti Autori (Pasteur, Filhol, Bloxam, Simon, Girard, Kühn, Thomsen, Walden e altri) mi sembra poco opportuna la discussione, perchè buona parte delle analisi eseguite dai vari sperimentatori sono state fatte o su liquidi sciropposi, o su polveri *amorfe* e idratate, per giunta; o su masse cristalline non sempre sicuramente omogenee, ottenute da questi liquidi; tutto materiale sospetto, che non dà affidamento di purezza sufficiente.

Anche l'affermazione di Walden ([3]) combattuta da Zawidzki ([4]) che si trovino nelle soluzioni solamente i derivati dell'acido dimetaarsenioso non ha maggiore fondamento. Non si son date con molta sicurezza anche le formule dell'orto-, del meta- e del piroarsenito d'ammonio (Bloxam, Luynes, Fischer, Pasteur, Stein), laddove altri sperimentatori trovarono che dalle soluzioni ammoniacali si separa solo l'anidride? E' perfettamente ozioso voler adattare formule di composizione a risultati analitici provenienti da materiale male individuato fisicamente.

Resta dunque solo da prendersi in considerazione la serie di equilibri che si può avere tra i componenti acqua, anidride arseniosa e alcali, nelle varie condizioni di temperatura e di concentrazione.

([2]) v. *K. Drucker*, Zft. f. phys. Ch. 36, 173, 693 (1901). ([3]) Zft. f. physik. Chem. 2, 51 (1888). ([4]) Ber. 36, 1427 (1903).

Negli equilibri tra anidride ed acqua possono prevedersi tutti i casi in armonia con la teoria di valenza. Ma siccome lo stato in un sistema chimico è sempre la conseguenza di un equilibrio dinamico, a cui prendono parte tutte le « molecole » (e ioni) seguendo le leggi dell'affinità e della probabilità, così è vérosimile ammetter che laddove si trovano presenti molecole di anidride e ioni ossidrilici, sia pure in piccola quantità, si formino tutti gli idrati possibili; in quantità minore quelli più completi. Appena compaiono ossidrili in maggior numero che non siano nell'acqua sola (per es. nelle soluzioni alcaline), una maggior copia di molecole si idrata, passando in soluzione, per subire tosto la scomposizione elettrolitica e formare quegli ioni dell'arsenico al minimo che consideriamo come ioni arseniosi (mono-, bi-, trivalenti); e cioè, indipendentemente da una salificazione vera e propria in armonia col processo di scissione idrolitico dei relativi sali ipotetici.

Si potrebbe ammettere che in genere il processo di soluzione nell'acqua sia sempre accompagnato da questa idratazione e che nel caso delle soluzioni acquose una delle condizioni che determinano il raggiungimento dell'equilibrio chimico, sia appunto la tendenza dei corpi poco solubili a idratarsi per diventare solubili, e potersi mescolare col solvente. Si potrebbe anzi dire che diventano solubili in quanto si idratano, ossia in quanto sono capaci di scomporre l'acqua per idratarsi.

Questi idrati poi si scomporranno elettroliticamente in modo più o meno completo, formando ioni di varia valenza, in equilibrio tra loro e con le altre specie chimiche, che si trovano in soluzione.

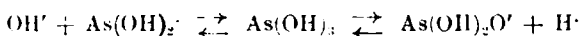
Nella titolazione di queste soluzioni acquose mediante alcali, in presenza d'indicatori, si può avere qualche indizio sulla natura degli acidi formatisi e sulla loro energia, sul loro grado di dissociazione binaria, ternaria ecc. Analogamente si può impiegare il metodo termochimico Thomsen ([5]), o il metodo elettrolitico applicato fin dal 1885 da Kohlrausch ([6]), che consiste come è noto, nel determinare l'andamento della curva di conducibilità, durante l'aggiunta progressiva di alcali [Walden ([7]), Miolati e Mascetti ([8])], o nell'impiegare l'elettrometro come indicatore [Böttger ([9])].

Nel caso dell'acido arsenioso la titolazione mediante indicatori organici è praticalmente impossibile. Con gli altri metodi risulta sempre che si tratta di un acido molto debole, non essendo titolabile più di

([5]) Thermochem. Unterss, I, 201. ([6]) *Wied*, Ann. 26, 225 (1885). ([7]) Zeitsch. f. phys. Chem. I, 547 (1887); 2, 49 (1888). ([8]) Questa Gazzetta, 31, 93 e segg. (1901). ([9]) Zeitsch. f. phys. Chem. 26, 296 (1897).

un idrogeno acido. L'acido arsenioso si allontana nel suo comportamento dalla famiglia del fosforico, dell'arsenico, e anche del fosforoso; i quali invece si somigliano tra di loro. Secondo le citate determinazioni di Böttger (l. c.) si può rilevare che per esso il primo gradino di dissociazione corrisponde all'incirca al secondo dei due acidi fosforico ed arsenico.

Secondo Zawidski l'acido arsenioso porta un solo atomo di arsenico e nella soluzione dovrebbe aversi un equilibrio:

$$OH' + As(OH)_2^{\cdot} \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O' + H^{\cdot}$$

In soluzione alcalina naturalmente prevale la scomposizione di destra con la formazione di sali, che sono contemporaneamente dissociati. Nel complesso equilibrio di queste soluzioni esistono dunque, o si formano, man mano che si provoca la reazione, anche gli ioni che possono dar luogo alla formazione dei sali insolubili dell'acido ortoarsenioso, come quello d'argento Ag_3AsO_3, il quale si può ottenere pure per precipitazione delle soluzioni dell'anidride nei *carbonati* alcalini disciolti in acqua, per effetto del sale d'argento ($AgNO_3$) solubile.

E fu appunto nella preparazione di alcuni arseniti di ammonio quaternari, che fu attratta la mia attenzione su questo fatto apparentemente curioso: nel preparare l'arsenito d'argento da una soluzione di anidride arseniosa fatta a caldo nella quantità strettamente stechiometrica di carbonato alcalino acquoso, osservai verso la fine della reazione un vivo sviluppo di CO_2, mentre continuava a precipitare l'arsenito giallo d'argento.

Il fatto si spiega facilmente: aggiungendo il nitrato d'argento alla soluzione che contiene l'arsenito e carbonato alcalino non decomposto, da prima precipita l'arsenito d'argento, corrispondente all'arsenito già formatosi per scomposizione del carbonato; allora l'equilibrio si sposta a favore della formazione di nuovo arsenito, mentre nuova CO_2 si libera: e così fino ad esaurimento dell'anidride, o dell'acido arsenioso presente; o, come si sarebbe detto altra volta, si decompone da prima l'arsenito poi il carbonato.

In realtà appena esce dall'equilibrio l'ione arsenioso per la precipitazione come arsenito argentico insolubile, altro se ne va formando dall'anidride disciolta, o dal corrispondente acido indissociato, per reagire alla sua volta con nuovo nitrato d'argento e così fino a reazione completa. Verso la fine però, insieme all'arsenito d'argento si vede pre-

cipitare da prima anche un po' di carbonato, il quale finisce per scomporsi alla sua volta completamente.

Il fatto è dovuto a quella CO_2 che neppure l'ebollizione allontana dalla soluzione e che rimane nell'equilibrio, insieme agli altri costituenti.

In altra occasione (v. nota precedente) ò ricordato che già nel 1862 Bloxam studiando le soluzioni alcaline dell'anidride arseniosa aveva osservato che con la stessa ebollizione non si riusciva ad allontanare più dei $^3/_4$ dell'anidride carbonica del carbonato teorico.

PARTE SPERIMENTALE.

Volendo farmi un'idea della rapidità con cui avviene la scomposizione del carbonato alcalino da parte dell'acido arsenioso feci alcune prove collegando l'apparecchio, in cui si compie la reazione, con un cilindro nel quale era posta soluzione satura di barite caustica, in modo da raccogliere tutta l'anidride carbonica, man mano che si sviluppava: si vide subito che la quantità svolta a freddo era assai limitata e che il riscaldamento ne elimina a poco a poco dell'altra, ma sempre più lentamente e in modo incompleto.

Questo fu constatato operando con quantità stechiometriche di carbonato alcalino in soluzione non troppo diluita e anidride arseniosa pura.

Allo scopo di studiare con metodo e quantitativamente il processo un semplice apparecchio fu montato, formato da un pallone, in cui doveva avvenire la reazione; questo pallone era collegato con un generatore d'idrogeno, dall'altro con un apparecchio per l'assorbimento dell'anidride carbonica.

La decisione di aiutare l'espulsione dell'acido carbonico con una corrente di gas inerte fu presa in seguito alla constatazione che senza tale aiuto la eliminazione del CO_2 non sarebbe avvenuta per intero neppure dopo ebollizione prolungata del liquido.

Naturalmente l'idrogeno era lavato ed essiccato a fondo prima di entrare nel palloncino, e questo era unito ad un refrigerante ascendente, per rimandare l'acqua nella soluzione e poi con un tubo a $CaCl_2$ per essiccare i gas prima del loro passaggio attraverso l'apparecchio ad assorbimento (Geissler), contenente soluzione concentrata di KOH.

Preparata la soluzione di carbonato vi si aggiungeva a freddo l'anidride (nessuna effervescenza, nè apparente reazione); poi si collegava tutto l'apparecchio e si faceva passare l'idrogeno attraverso tutto il sistema. L'apparecchio a potassa si pesava così pieno d'idrogeno ([10]) e

([10]) O dopo eliminato l'idrogeno con corrente d'aria secca.

s'incominciava il riscaldamento a b. m. bollente (pallone immerso), o a fiamma diretta, conducendo ora *attraverso* il liquido, o nel vapore, una corrente lenta e, per quanto possibile, *regolare* di gas. Dopo alcune ore si arrestava l'operazione; si staccava l'apparecchio a potassa, si pesava per riprendere subito la reazione.

Nelle tabelle sotto esposte appaiono i tempi e le relative quantità di CO_2 assorbite dalla potassa nelle varie esperienze.

Le quantità messe a reagire furono calcolate stechiometricamente per la reazione

$$3Na_2CO_3 + As_2O_3 = 2Na_3AsO_3 + 3CO_2$$

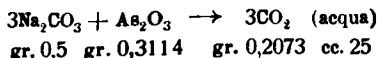
nell'esperienze I, IV, V. Quest'ultima fu eseguita adoperando carbonato di potassio, anzichè di sodio.

Nell'esperienza II fu lasciata in difetto ($^1/_2$) la quantità di carbonato alcalino, rispetto all'anidride arseniosa.

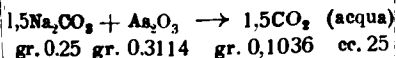
Nell'esperienza III invece il carbonato fu posto nella quantità doppia di quella stechiometricamente richiesta dalla reazione soprascritta.

Nell'esperienze IV e V la quantità d'acqua presente fu quattro volte maggiore che nelle altre tre.

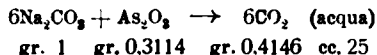
ESPERIENZA I.

$3Na_2CO_3 + As_2O_3 \longrightarrow 3CO_2$ (acqua)
gr. 0,5 gr. 0,3114 gr. 0,2073 cc. 25

	Durata di riscaldamento (minuti)		perdita di CO_2		
	parz.	compl.	parz.	compl.	%
1	150	150	0,0674	0,0674	32,5
2	225	375	0,0642	0,1316	63,5
3	195	570	0,0380	0,1696	81,8
4	180	750	0,0119	0.1895	91,4
5	135	885	0,0117	0,2012	97,1

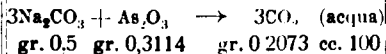
ESPERIENZA II.

$1,5Na_2CO_3 + As_2O_3 \longrightarrow 1,5CO_2$ (acqua)
gr. 0.25 gr. 0,3114 gr. 0,1036 cc. 25

	parz.	compl.	parz.	compl.	%
1	150	150	0,0540	0,0540	52.1
2	225	375	0.0310	0,0850	82,0
3	210	585	0,0112	0,0962	92,9
4	180	765	0,0044	0.1006	97.1
5	135	900	0,0014	0,1020	98,5

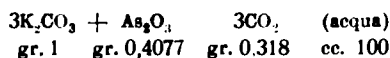
ESPERIENZA III.

$6Na_2CO_3 + As_2O_3 \longrightarrow 6CO_2$ (acqua)
gr. 1 gr. 0,3114 gr. 0,4146 cc. 25

	Durata di riscaldamento (minuti)		perdita di CO_2		
	parz.	compl.	parz.	compl.	%
1	150	150	0,0652	0,0652	15,7
2	225	375	0,0762	0,1414	34,1
3	270	645	0 0410	0,1824	44.0
4	135	728	0,0187	0,2011	48.5
5	60	840	0,0052	0,2063	49,8

ESPERIENZA IV.

$3Na_2CO_3 + As_2O_3 \longrightarrow 3CO_2$ (acqua)
gr. 0.5 gr. 0,3114 gr. 0 2073 cc. 100

	parz.	compl.	parz.	compl.	%
1	150	150	0.0856	0,0856	42
2	225	375	0,0713	0,1569	75,7
3	210	585	0,0329	0.1898	91,6
4	120	705	0,0116	0.2014	96.6
5	60	765	0.0049	0.2063	99,5

ESPERIENZA V.

$3K_2CO_3 + As_2O_3$ $3CO_2$ (acqua)
gr. 1 gr. 0,4077 gr. 0,318 cc. 100

	durata di riscaldamento (minuti)		perdita di CO_2		
	parz.	compl.	parz.	compl.	%
1	120	120	0,1028	0,1028	32,3
2	225	345	0,1270	0,2298	72,3
3	120	465	0,0501	0,2799	78,0
4	135	600	0,0369	0,3168	99,9

Tali risultati hanno un valore di prima approssimazione, tenuto conto delle sospensioni forzate durante le pesate e del necessario avviamento della reazione, nonchè della difficoltà di regolare la corrente d'idrogeno. Tuttavia l'esame dei dati e delle curve indica nettamente l'andamento logaritmico delle reazioni di primo ordine, o monomolecolari. Le deviazioni minori si manifestano per le I, II, IV e meglio di per tutte la II, come si può vedere dalla seguente tabellina, in cui sono riportati i valori della costante (intendendo per *lg* il logaritmo decadico e facendo a = 1):

TABELLA 1.

$K.10^4 = \frac{a}{a-x}$	I	II	III	IV	V
1	1,14	2,13	1,09	1,58	1,41
2	1,17	1,99	1,33	1,64	1,62
3	1,26	1,96	1,43	1,84	1,98
4	1,39	2,01	1,95	2,08	—
5	1,71	2,03	1,95	(3,01)	(5,00)

Naturalmente le più forti deviazioni si manifestano nelle ultime determinazioni, dove si fanno maggiormente sentire anche le piccolissime differenze ponderali. In ogni modo l'approssimazione è più che sufficiente, senza dire che l'applicazione delle formole relative a rea-

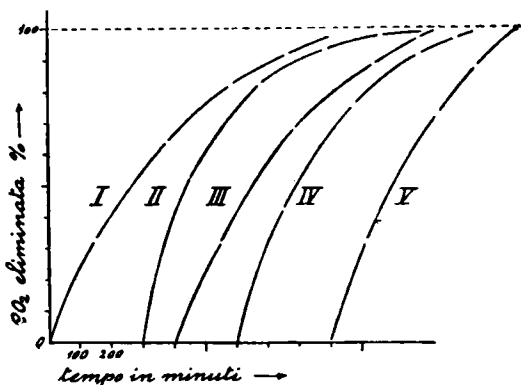
zioni di ordine superiore conducono a valori assolutamente inaccettabili.

La maggior quantità di acqua presente non sembra aver influenza notevole sulla velocità della reazione, perchè si tratta già di soluzioni diluite.

Tutte le soluzioni furono controllate alla fine di ogni esperienza notando che non contenevano più tracce apprezzabili di CO_2, nè altri composti oltre gli arseniti e prodotti della loro scomposizione idrolitica.

Nel diagramma seguente sono riportati i risultati delle cinque operazioni.

Con ciò resta dimostrato che la scomposizione, può essere praticamente completata, se si cura di eliminare, sottraendola all'equilibrio, l'anidride carbonica, man mano che si libera col procedere della reazione.

L'eliminazione avviene in maniera *continua.*

Per quanto tutto il carbonato teorico possa essere scomposto dall'anidride arseniosa, come sarebbe richiesto dalla formula dell'ortoarsenito Me_3AsO_3, non è necessario ammettere che tale arsenito esista nella soluzione finale, trovandosi esso indubbiamente nella massima parte dissociato per idrolisi.

Il liquido residuo evaporato lascia una massa di aspetto omogeneo apparentemente microcristallina, molto igroscopica ed a reazione alcalina, da cui non si hanno che le consuete reazioni dell'acido arsenioso.

Inutile dire che fu controllato che l'idrogeno gassoso non à ridotto, come non poteva ridurre, l'arsenito e che non ha trascinato traccia di composto d'arsenico.

E' mia intenzione di provare analoghe esperienze con altri acidi fissi deboli della natura dell'anidride arseniosa, come l'acido borico; come pure con alcune basi fisse, nella loro azione verso una base volatile come l'ammoniaca al fine d'istituire un paragone, sul modo da comportarsi in generale degli acidi e delle basi fisse, in contrasto con acidi e basi volatili, a varie condizioni di temperatura e di concentrazione; aiutando ove oc-

corra la reazione con una corrente di gas inerte. Non mi pare azzardato affermare che un tale metodo, perfezionato nei particolari sperimentali, possa recare qualche luce sul complesso equilibrio delle soluzioni.

Questi esperimenti furono eseguiti a Sassari nella primavera del 1923, durante la mia permanenza in quell'Istituto di Chimica Generale Universitario. Dalle determinazioni quantitative fu incaricata la laureanda F. Mura, che condusse il lavoro sperimentale con molta diligenza.

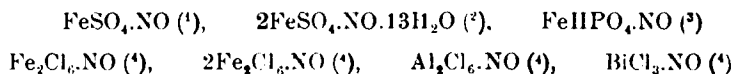
Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1924.

UNGARELLI A. — Un nitroprussiato del ferro bivalente.

Si conosce oggi un numero non piccolo di composti metallici, che contengono nella loro molecola il gruppo NO, ma solo di una piccola parte di essi si può dire qualche cosa di preciso riguardo alla funzione, che NO esercita nella molecola.

Tali composti di costituzione nota si possono dividere in due categorie.

1) composti, nei quali NO si trova presente come molecola satura; come ad es. nei seguenti:

$FeSO_4.NO$ (1), $2FeSO_4.NO.13H_2O$ (2), $FeHPO_4.NO$ (3)
$Fe_2Cl_6.NO$ (4), $2Fe_2Cl_6.NO$ (4), $Al_2Cl_6.NO$ (4), $BiCl_3.NO$ (4)

2) composti, nei quali NO esercita la funzione di residuo alogenico: per es. negli iponitriti:

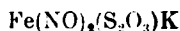
$Na_2N_2O_2$, $K_2N_2O_2$, $Ag_2N_2O_2$.

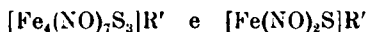
Resta a vedere in quali altri casi il gruppo NO sia da considerare come molecola satura e in quali come residuo dell'acido iponitroso.

(1) *Manchot* e *Huttner*, Ann. **372**, 172 (1910). (2) *Manchot* e *Huttner*, Ann. **372**, 165 (1910). (3) *Manchot*, Ber., **47**, 1601 (1914). (4) *A. Besson*, Compt. rend., **108**, 1012 (1889); *V. Thomas*, Compt. rend. **120**, 447 (1895).

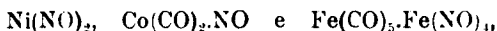
Per alcuni composti veramente, quali i sali di Roussin e i nitrosometalli, sembra ancora molto lontana la soluzione e anzi è difficile dire se i concetti della chimica odierna siano sufficienti a dare una spiegazione che possa soddisfare.

Dei sali di Roussin, con i quali probabilmente sta in relazione anche il composto:

$$Fe(NO)_2(S_2O_3)K$$

scoperto da Hofmann e Wiede ([5]), si sa solo che si possono catalogare in due serie:

$$[Fe_4(NO)_7S_3]R' \quad e \quad [Fe(NO)_2S]R'$$

nelle quali R′ rappresenta una base alcalina o di tipo ammoniacale in legamento ionogeno con l'anione complesso.

Non meglio conosciuti sono i nitroso- composti:

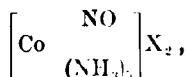
$$Ni(NO)_2, \quad Co(CO)_2.NO \quad e \quad Fe(CO)_5.Fe(NO)_4,$$

scoperti recentemente da Mond e Wallis ([6]), per la costituzione dei quali poco serve il saperli stretti parenti dei derivati carbonilici, dai quali si ottengono.

Degna di nota e del tutto singolare, in confronto degli ordinari composti inorganici, è senza dubbio la solubilità dei nitrosolfuri e sopratutto dei nitrosometalli e dei composti carbonilici nei solventi organici.

Più facile sembra lo studio della costituzione degli altri composti contenenti il gruppo NO, e cioè dei sali di nitrosopentammincobalto, dei nitrosopentacloro-rutenati ed osmiati e dei nitroprussiati, che già sono stati tutti studiati largamente, ma sui quali non è stata ancora pronunciata l'ultima parola.

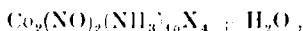
I sali di nitrosopentammincobalto, scoperti da J. Sand e O. Genssler ([7]) e in seguito esaminati più accuratamente da Werner e Karrer ([8]), esistono in due serie; l'una nera e l'altra rossa.

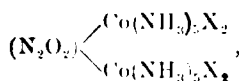
I detti Autori ammetfono che nei sali della serie nera, rispondenti alla formula:

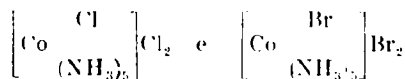
$$\left[Co \begin{matrix} NO \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right] X_2,$$

([5]) Anorg. Chem., 8, 318 (1895). ([6]) J. Chem. Soc., 121. 32 (1922). ([7]) Ann., 329. 196 (1903). ([8]) Helv. Chim. Acta, 1, 54 (1918).

il gruppo NO sia legato all'atomo centrale per valenza secondaria, e ciò in base all'analogia esistente fra le nitrosocobaltamine nere e le ossicobaltamine nere analogia che è avvalorata anche dal fatto che, come nelle ossicobaltamine si può mettere facilmente in libertà l'ossigeno con formazione di sale cobaltoso, così nelle nitrosocobaltamine per trattamento con acqua, acidi o basi si ottiene NO. NH_3 e sale cobaltoso.

Le nitrosocobaltamine della seria rossa, che si producono spontaneamente dalle nitrosocobaltamine della serie nera e sono di solito del tipo.

$$Co_2(NO)_2(NH_3)_{10}X_4 + H_2O ,$$

per cui si scrivono con la formula generale raddoppiata:

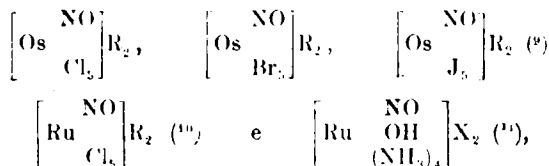
$$(N_2O_2)\begin{cases} Co(NH_3)_5X_2 \\ Co(NH_3)_5X_2 \end{cases} ,$$

vengono invece considerate come sali di acido-pentaminecobalto, perchè facilmente si può sostituire il gruppo N_2O_2 con radicali acidi. Così per esempio basta sciogliere il nitrato di nitrosopentaminecobalto in acido cloridrico o bromidrico concentrati. perchè si formino rispettivamente

$$\left[Co \begin{matrix} Cl \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right]Cl_2 \quad e \quad \left[Co \begin{matrix} Br \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right]Br_2$$

con sviluppo di N_2O. Il tentativo però di isolare in questo processo il composto $H_2N_2O_2$ non è riuscito e così pure è fallito l'altro, che sarebbe stato decisivo, di ottenere il sale di iponitrito pentaminecobalto per azione dell'iponitrito d'argento su sali di cloropentaminecobalto, per cui, quantunque si abbiano buoni motivi per ritenere che l'ossido d'azoto sia legato all'atomo centrale per valenza secondaria nei sali neri e per valenza principale nei sali rossi, manca finora la prova ineccepibile di tale isomeria di valenza.

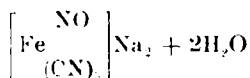
Parimenti non ancora perfettamente chiara è la costituzione dei nitrosocomposti dell'osmio. del rutenio e del ferro.

Nei seguenti sali complessi:

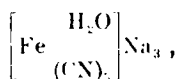
$$\left[Os \begin{array}{c} NO \\ Cl_5 \end{array}\right] R_2, \quad \left[Os \begin{array}{c} NO \\ Br_5 \end{array}\right] R_2, \quad \left[Os \begin{array}{c} NO \\ J_5 \end{array}\right] R_2 \; (^9)$$

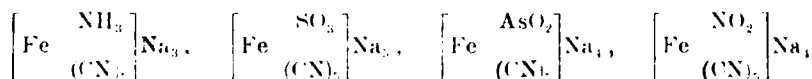
$$\left[Ru \begin{array}{c} NO \\ Cl_5 \end{array}\right] R_2 \; (^{10}) \quad e \quad \left[Ru \begin{array}{c} NO \\ OH \\ (NH_3)_4 \end{array}\right] X_2 \; (^{11}),$$

si ammette generalmente che l'osmio ed il rutenio siano tetravalenti; anche in questo caso però manca la dimostrazione, così come non è provata finora la trivalenza del ferro nei nitroprussiati.

Questi ultimi composti sono i meglio conosciuti e le ricerche più interessanti sulla loro costituzione sono state condotte da Hofmann (¹²), che riuscì a preparare dal nitroprussiato di sodio:

$$\left[Fe \begin{array}{c} NO \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_2 + 2H_2O$$

una numerosa serie di sali, sostituendo il gruppo NO dell'anione complesso ora con molecole sature, ora con residui acidi.

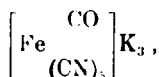
Per azione di riducenti sul nitroprussiato K. A. Hofmann ottenne l'acquo-ferro-pentacianuro di sodio:

$$\left[Fe \begin{array}{c} H_2O \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_3,$$

che sta in stretto rapporto coi seguenti pentacianuri del ferro bivalente:

$$\left[Fe \begin{array}{c} NH_3 \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_3, \quad \left[Fe \begin{array}{c} SO_3 \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_5, \quad \left[Fe \begin{array}{c} AsO_2 \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_4, \quad \left[Fe \begin{array}{c} NO_2 \\ (CN)_5 \end{array}\right] Na_4$$

preparati facendo agire sul nitroprussiato o sull'acquocianuro l'ammoniaca, il solfito, l'arsenito o il nitrito sodico.

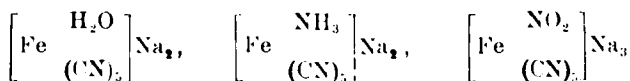
(⁹) *L. Wintrebert*, Ann. Chim., Phys., [7], **28**, 15 (1903). (¹⁰) *A. Joly*, Compt. rend., **107**, 994 (1888). (¹¹) *A. Joly*, Compt. rend., **108** 1300 (1889). (¹²) Anorg. Chem., **10**, 262 (1895); **11**, 31 e 278; **12**, 146 (1896).

Miolati in un esteso lavoro sulla storia e sulla costituzione dei nitroprussiati ([13]), pubblicato nel 1899-1900, prese in considerazione i composti di Hofmann, cui, in base alla teoria di Werner, assegnò le formule, con le quali vengono attualmente rappresentati, e mostrò come ad essi sia da aggiungere un altro composto di costituzione analoga: il carboniIferropentacianuro di potassio:

$$\left[Fe \begin{matrix} CO \\ (CN)_5 \end{matrix}\right] K_3 ,$$

scoperto da Ortlieb nell'acqua madre di una lisciva di ferrocianuro di potassio ([14]).

Per quanto riguarda la funzione di NO nei nitroprussiati Miolati si esprimeva in favore dell'ipotesi che considera questo gruppo come molecola satura, e per rapporti di analogia con altri sali complessi, e per la poca probabilità che l'atomo centrale di ferro sia tetravalente, e infine perchè, avendo i sali dell'acido iponitroso formula doppia: $Na_2N_2O_2$, sembrava più probabile ammettere che il radicale alogenico dell'acido iponitroso, che potrebbe prender parte alla costituzione di un sale complesso, debba essere N_2O_2 (bivalente, come il residuo dell'acido solforoso SO_3), piuttosto che NO. L'Autore poi teneva a far notare come la mancanza di una reazione sintetica e l'uso anzi di metodi di preparazione basati sopra processi d'ossidazione complicati dovessero tenere ancora sospeso un giudizio definitivo sulla costituzione dei nitroprussiati.

Hofmann in un lavoro successivo ([15]), nel quale portò un nuovo contributo alla conoscenza dei pentacianuri di ferro, sia col dare nuovi metodi di preparazione per i composti già da lui precedentemente ottenuti, sia sopratutto colla descrizione di composti nuovi derivati dal nitroprussiato, quali un composto d'addizione con la solfurea e i seguenti ferripentacianuri:

$$\left[Fe \begin{matrix} H_2O \\ (CN)_5 \end{matrix}\right] Na_2 , \qquad \left[Fe \begin{matrix} NH_3 \\ (CN)_5 \end{matrix}\right] Na_2 , \qquad \left[Fe \begin{matrix} NO_2 \\ (CN)_5 \end{matrix}\right] Na_3$$

corrispondenti ai ferro-pentacianuri già noti, così concludeva:

« La costituzione del nitroprussiato di sodio:

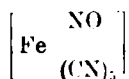
$$[FeCy_5NO]Na_2 + 2H_2O$$

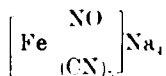
([13]) Revue générale de Chimie pure et appliquée, I, 103 e 545 (1889); 2, 93 (1900).
([14]) *J. A. Müller*, Compt. rend., **104**, 992. ([15]) Ann. **312**, 1 (1900).

è difficile da chiarire, perchè si può stare in dubbio sulla valenza, che spetta al gruppo nitroso. Certamente ci troviamo in presenza di un composto ferrico; ciò risulta dal modo di preparazione, nel quale s'impiega acido nitrico e per il quale dal ferrocianuro di potassio prende origine anzitutto acido ferricianidrico. Anche il comportamento rispetto al solfato di rame e al cloruro ferrico è una prova della forma ferrica dell'atomo centrale ».

A quest'ultimo lavoro di Hofmann Miolati fece seguire una breve nota ([16]), nella quale, premesso che si rallegrava della concordanza delle sue conclusioni precedenti con quelle di Hofmann, non mancava di replicare che egli non credeva completamente risolta la questione della costituzione dei nitroprussiati, nè in quanto questi corpi contengano un atomo di ferro trivalente, nè in quanto il gruppo NO di questi composti sia ossido di azoto; « ciò è molto probabile », scriveva, « ma questa conclusione non è dedotta che da considerazioni teoriche e di analogia. Una dimostrazione diretta che il ferro non sia qui tetravalente e che i nitroprussiati non contengano il residuo dell'acido iponitroso manca finora completamente ».

Stando in questi termini la discussione, parve non fuor di proposito tentare la preparazione di un composto, il cui anione complesso:

$$\left[Fe \begin{matrix} NO \\ (CN)_5 \end{matrix}\right]$$

isomero con quello del nitroprussiato, contenesse senza ombra di dubbio il gruppo NO come residuo dell'acido iponitroso, e per consiglio appunto del prof. Miolati, preparai l'iponitrito ferro-pentacianuro di sodio:

$$\left[Fe \begin{matrix} NO \\ (CN)_5 \end{matrix}\right]Na_4$$

facendo agire l'iponitrito di sodio sull'acquocianuro di Hofmann.

Acquocianuro. — Per la Preparazione di questo composto usai il metodo descritto da Hofmann ([17]) come il più opportuno:

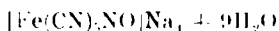
Gr. 20 di nitroprussiato di sodio commerciale e gr. 20 di Na_2CO_3 $10H_2O$ vengono sciolti in 80 cc. di acqua distillata e si aggiungono

([16]) Revue générale de Chimie pure et appliquée, 3, 197 (1900). ([17]) Ann. 312. 14 (1900).

alla soluzione a piccole porzioni gr. 7 di cloridrato d'idrossilamina, sciolti in poca acqua, mentre si raffredda con ghiaccio, avendo cura che la temperatura non superi i 5°; si nota subito uno sviluppo gassoso, mentre il liquido si colora in verde bruno. Dopo un'ora, per aggiunta di 300 cc. di alcool etilico, si precipita l'acquocianuro sotto forma di una massa nera resinosa. Questa, ridisciolta in acqua, per aggiunta di alcool metilico, precipita di nuovo in parte come massa nera resinosa pesante e in parte come polvere gialla cristallina, che, per decantazione prima che si sia deposta, si può facilmente separare da quella; si filtra quindi alla pompa e si lava con alcool ed etere. Spesso dopo avere per successivi trattamenti ottenuta una certa quantità di acquoferropentacianuro giallo, si ottiene un precipitato verde scuro di acquocianuro, che è meno indicato ad essere usato.

L'acquocianuro, ottenuto sotto forma di polvere gialla, dopo essere rimasto 48 ore in essiccatore a vuoto su acido solforico, ha la composizione $[Fe(CN)_5H_2O]Na_3 + H_2O$.

IPONITRITO-FERRO-PENTACIANURO DI SODIO. — A gr. 5 di acquocianuro, sciolti in 80 cc. di acqua distillata, si aggiungono sciolti in poca acqua gr. 2 di iponitrito di sodio, $Na_2N_2O_2 + 5H_2O$, preparato secondo il metodo di Divers [18] dal nitrito per riduzione con amalgama di sodio. Il colore giallo della soluzione di acquoferrocianuro diviene verde e per aggiunta di alcool metilico si forma un abbondante precipitato cristallino in aghi di aspetto sericeo e di un bel colore giallo. Questi cristalli, separati per filtrazione alla pompa, vengono lavati con alcool ed etere e poi posti ad asciugare su carta da filtro.

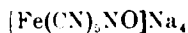
Il composto ha la composizione:

$$[Fe(CN)_5NO]Na_4 + 9H_2O$$

come risulta dalle seguenti analisi:

		Fe	Na	H_2O
	trov. %:	12,09;	19,64;	31.53.
per $[Fe(CN)_5NO]Na_2 + 9HO$	calc. :	11.88;	19.57;	31.50.

Il ferro e il sodio vennero analizzati aggiungendo ripetutamente in crogiuolo di platino poche gocce di acido soltorico concentrato alla sostanza e portando a secco; il residuo venne quindi portato in soluzione a bagno maria e poi coi soliti metodi analitici si è proceduto alla separazione e alla determinazione del ferro del sodio.

(18) J. Chem. Soc., 75, 96 (1899).

Il sale disidratato è alquanto igroscopico e corrisponde alla formula:

$$[Fe(CN)_5NO]Na_4$$

trov. %: Fe 18,29; Na 29,88; (CN) 42,61; N 27,32.
per $[Fe(CN)_5NO]Na_4$ calc. : 18,14; 29,88; 42,23; 27,30.

Per la determinazione del cianogeno applicai il metodo di Rose con la modificazione proposta da Miolati ([19]).

L'azoto venne determinato secondo il metodo di Dumas.

Riconosciuto che al composto spetta la formula bruta $Fe(CN)_5NONa_4$ era del massimo interesse vedere se si debba adottare una formula semplice o doppia, come potrebbe far sospettare la presenza nella molecola di un residuo dell'acido iponitroso. Ho perciò eseguite delle determinazioni crioscopiche in acqua, ma naturalmente, avendo a che fare con un elettrolita, ho ottenuto per il peso molecolare dei valori inferiori ai reali, che tuttavia mi hanno servito per la determinazione di *i*. Come si vede nel quadro sottostante i valori di *i* dell'iponitrito-ferro-pentacianuro di sodio a parità di concentrazione sono dello stesso ordine di grandezza dei valori di *i*, che si calcolano dagli abbassamenti del punto di congelamento di soluzioni di ferrocianuro di potassio, determinati da **A. A.** Noyes e **J.** Johston ([20]), per cui si deve ritenere che all'iponitrito-ferro-pentacianuro di sodio spetti la formula semplice:

	Solvente acqua gr. 11.32			
Sostanza gr.	0,1440	0,2025	0,2619	0,3555
punto congel. solvente . . .	0,30°	0,38°	0,46°	0,60°
Valori di *i*	3,9	3,516	3.29	3,16
per soluz. di $[FeCy_5NO]Na_4$(=307.9) gr. %	1.272	1,789	2,314	3,14
Valori di *i*	3,211	3.086	3,021	2,868
calc. dalle determ. crioscopiche di A.A. Noges e I. Ionhston per soluz. di $[FeCy_6]K_4$(=368.7) gr. %	1,327	1,908	2,415	3.032

L'esistenza di un composto contenente mezza molecola di iponitrito è un fatto molto interessante e sarebbe desiderabile, qualora si provasse che davvero nelle nitrosocobaltamine della serie rossa vi è il residuo

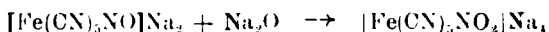
([19]) *Treadwel-Miolati,* Trattato di Chimica analitica. 2ª edizione italiana. pag. 295.
([20]) Am. Chem. Soc., 31. 1007 (1909).

dell'acido iponitroso, vedere se i valori della dissociazione giustifichino o meno la formula doppia oggi attribuita a questi sali.

Le soluzioni di iponitrito-ferro-pentacianuro di sodio danno le reazioni comuni a tutti i ferropentacianuri:

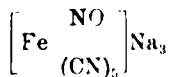
coi sali ferrosi precipitato verde;
coi sali ferrici precipitato turchino, simile all'azzurro di Berlino;
con solfato di rame precipitato rosso mattone;
con nitrato di cobalto precipitato verde;
con solfato di nichel precipitato verde chiaro;
con nitrato d'argento precipitato giallo miele;
con acido acetico e con gli acidi minerali colorazione verde, che poi passa all'azzurro.

Il solfuro di sodio è senza azione sull'iponitritoferropentacianuro e questo fatto è degno di nota se si pensa che la caratteristica reazione del nitroprussiato è data anche dal nitritoferropentacianuro di Hofmann $[FeCy_5NO_2]Na_4$, nel quale il ferro è bivalente e il gruppo NO_2 è un residuo acido. Si deve però notare che a differenza dell'iponitritoferropentacianuro, il nitritoferrocianuro di Hofmann si trova in stretto rapporto col nitroprussiato, dal quale differisce per una molecola di Na_2O e dal quale in realtà Hofmann ([21]) lo preparò la prima volta per aggiunta di soda caustica e precipitazione con alcool. Ora nulla vieta di ritenere che la reazione:

$$[Fe(CN)_5NO]Na_2 + Na_2O \rightarrow [Fe(CN)_5NO_2]Na_4$$

non possa essere reversibile e può darsi benissimo che sia necessaria la presenza del ferro nel suo grado superiore d'ossidazione perchè si formino i sali di Roussin, i quali contengono probabilmente del ferro trivalente, come risulta dal fatto, già notato da Pawel ([22]) e illustrato anche da Bellucci e De Cesaris ([23]) che per azione della potassa caustica sui nitrosolfuri della prima serie $[Fe(NO)_7S_3]R'$, mentre prendono origine quelli della seconda $[Fe(NO)_2S]R'$, si separa un atomo di ferro allo stato di ossido ferrico.

([21]) Anorg. Chem., 11, 278 (1896). ([22]) Ber., 15, 2600 (1882). ([23]) Questa Gazzetta, 38, *b* 285 (1908).

I tentativi di ottenere dall'iponitritoferropentacianuro per ossidazione il composto:

$$\left[Fe \begin{matrix} NO \\ (CN)_5 \end{matrix}\right] Na_3$$

non hanno dato finora un risultato positivo.

Prima di terminare compio il gradito dovere di esprimere pubblicamente la mia più viva riconoscenza al prof. Miolati, che mi ha affidata l'esecuzione di questo lavoro e mi ha assistito con frequenti consigli nello svolgimento di esso.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1924.

VITERBI Emilio. — Ricerche quantitative sull'assorbimento ultravioletto delle soluzioni acquose di permanganato potassico.

Lo spettro di assorbimento dei permanganati è stato certamente uno dei più studiati e ciò è dovuto principalmente alla sua particolare configurazione. Esso presenta, infatti, delle sottili striscie caratteristiche, che non si ritrovano in genere nei composti inorganici, tranne che nei sali delle terre rare. Nel « Handbuch der Spectroscopie » del Kayser è data una ricca bibliografia dei lavori eseguiti fino al 1900 ([1]): d'allora in poi numerose altre pubblicazioni sono apparse su questo tema ([2]). Diversi sono gli argomenti che vengono trattati in questi lavori; poichè le soluzioni dei permanganati sono tra quelle che più servirono a stu-

([1]) *Kayser*, Handbuch der Spectroscopie, III parte, pag. 414. ([2]) *G. J. Elias*, Ann. Physik, (4) 35, 299-346; *E. von Kazay*, Pharm. Post, 49, 531-33; *Koenigsberger* e *Burger*, Phys Ztschr., 12, 1-5; *W. N. Hartley*, J. Chem. Soc. London, 101, 826-30; *J. E. Purvis*, Proc. Cambridge Philos. Soc., 15, 247-56; *T. Merton*, Chem. Soc. London, 99, 637-39; *Jaeschke* e *Meyer*, Ztschr. phys. Chem., 83, 281-89; *E. Adinolfi*, Rend. accad. lincei, (5) 19, II, 87-89; 38-41; *J. Lifschitz* ed *E. Rosenbohm*, Z. phys. Chem., 97, 1-14; *E. Richter*, Dtsch. Med. Wchschr., 48, 384; *A. Hagenbach* e *R. Percy* Helvetica Chim. Acta, 5, 454-68 (1922). Vedi inoltre *W. Ostwald*, Z. phys. Chem., 9, 579 (1892).

diare, se non sempre a risolvere, i più svariati e fondamentali problemi della spettografia di assorbimento.

Tra i molti lavori ricorderò quello di Koenigsberger e Burger; questi autori dall'assorbimento calcolano il valore di $p \frac{e}{m}$ (espressione che lega il numero p di vibratori per molecola, alla loro massa m ed alla loro carica e) per la striscia n. 3 ($\lambda = 5255$ Å) della regione visibile e ne deducono che tale assorbimento è dovuto alla vibrazione di un solo elettrone ogni 500 molecole di permanganato potassico.

Inoltre mi sembrano particolarmente interessanti le due note di Adinolfi, che da accurate misure delle posizioni degli otto centri di assorbimento, trae la conclusione che essi distano fra di loro di eguali numeri di frequenze e propone la relazione $\nu = 19030 + 753n$ [3], per rappresentare la serie delle otto bande. Questo risultato, senza dubbio molto importante, concorda con quelli ottenuti da V. Henri [4] nelle sue ricerche quantitative sull'assorbimento ultravioletto del benzolo e dei suoi derivati.

Determinazioni dei coefficienti di estinzione furono eseguite da Vierordt [5] e da Krüss [6] col metodo della doppia fessura di Vierordt, da Pulfrich [7] collo spettrofotometro di Glan e da Stöckl [8].

Tutte queste ricerche non si estesero però che alla regiône visibile, quella ultravioletta è citata solo da Klobukow [9] che nelle sue ricerche eseguite con lastre isocromatiche trovò che « lo spettro del permanganato non dà assorbimento nell'azzurro violetto ed ultravioletto » e da Soret [10], che afferma l'esistenza di una banda ultravioletta a circa 390-275$\mu\mu$. All'infuori di questi due vecchi lavori, null'altro è stato fatto finora in questo campo, nonostante che le striscie conosciute della regione visibile potessero lasciar supporre l'esistenza di striscie analoghe in quella ultravioletta. Le ricerche in questo senso, però, dato il carattere debole e sfumato delle strette bande in questione, non potevano venir eseguite proficuamente che disponendo di perfezionati metodi quantitativi e di una sorgente luminosa che fornisse uno spettro con-

([3]) In questa relazione ν è espresso mediante l'inverso della lunghezza d'onda $\frac{1}{\lambda}$ e non in numeri di vibrazioni per secondo. Un'analoga relazione era stata proposta poco tempo prima da *J. Moir*, Trans. Roy. Soc. South Africa **8**, I, 47 (1919); **10**, I, 33 (1921). ([4]) *V. Henri*, Etudes de Photochimie; *Gauthier-Villars*, Paris (1919). ([5]) *K. Vierordt*, Die Anwendung ecc., Tübingen bei Laupp (1873). ([6]) *G. Krüss*, Ber., 18, 1580-85. ([7]) *C. Pulfrich*, Ann., **14**, 177-218. ([8]) *K. Stöckl*, Messungen ecc. - Inaug. Diss. München (1900). ([9]) *N. von Klobukow*, J. prakt. Chem., **140**, 122-25. ([10]) *J. L. Soret*, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**, 322-59.

tinuo ultravioletto. Potendo disporre di questi moderni e perfezionati mezzi d'indagine, ho creduto perciò non privo di interesse, di dedicare il presente lavoro a questo argomento.

PARTE SPERIMENTALE.

L'apparecchio usato nelle ricerche è un grande spettrografo in quarzo della Hilger L. T. D. di Londra, per lastre 10.2 × 25.4 cm. La lunghezza degli spettri con esso ottenuti è di cm. 13,45 per la regione compresa fra λ = 4000 e 2200 Å, mentre è di soli cm. 3,62 per quella fra λ = 6610 e 4000 Å. Mediande il movimento di una cremaliera, che sposta verticalmente lo chassis, è possibile ottenere successivamente su di una medesima lastra, una serie anche di una cinquantina di spettri. Dato il poco potere dispersivo nel visibile dell'apparecchio in quarzo, per le ricerche in questa regione mi sono anche servito di un grande spettroscopio universale di Krüss a due prismi composti.

Come sorgenti di luce continua sono state impiegate una lampada Nernst per il visibile ed una scintilla ad alta frequenza fra elettrodi di alluminio sott'acqua per l'ultravioletto. Quest'ultima sorgente di luce, dovuta a Victor Henri ([11]) dà uno spettro perfettamente continuo ed omogeneo in tutto l'ultravioletto, fino a 1950 Å circa. Il grande vantaggio che presenta l'uso di questa luce continua ultravioletta, su quelle discontinue prima adoperate (scintilla od arco di ferro, lega di Eder, ecc.), si dimostra ogni giorno più, sopratutto quando si abbiano a studiare spettri di assorbimento a bande sottili, come quelli dati dai composti delle terre rare o dai permanganati, o spettri a linee, come quelli forniti da molti gas o vapori. La luminosità della scintilla sott'acqua da me adoperata era tale da richiedere appena pose di minuti 1 $^1/_2$ o 2 adoprando una fessura di mm. 0,01 di larghezza.

Per le spettrografie quantitative e per le misure di lunghezze di onda, vennero anche impiegate scintille condensate, scoccanti fra elettrodi di ferro o di ferro-cadmio. La corrente ad alto potenziale per esse occorrente, era fornita da un rocchetto di Rumkorff alimentato nel primario da una corrente di 120 volta ed 8 Ampères. Come interruttore funzionò ottimamente un Wehnelt per corrente alternata, a punta e lamina di ferro immerse in una soluzione di sale di Seignette. Siccome

([11]) *V. Henri*, Phys. Ztschr., 14, 516 (1913); Etudes de Photochimie pag. 8.

occorreva talvolta far funzionare l'apparecchio ininterrottamente anche per varie ore, un opportuno sistema di refrigerazione manteneva il liquido dell'interruttore alla temperatura costante di 45-46°, rendendone così il funzionamento di grandissima regolarità ed assicurando la maggior costanza alla scintilla condensata, ciò che è essenziale nelle ricerche quantitative.

Per le spettrografie della regione ultravioletta furono usate lastre Σ Lumière, che sono di estrema rapidità. Per il visibile, dopo una lunga serie di prove eseguite con vari tipi di lastre pancromatiche (fra le quali le V. R. Lumière, Procédé Jougla, Panchromatic Wratten & Wainwright, ecc.), ho preferite le Pancromatiche Cappelli per la ottima omogeneità della pancromatizzazione e per la grande sensibilità.

Molta cura è stata posta nella preparazione delle soluzioni. Il permanganato potassico da me adoperato era della firma Kahlbaum, puro per analisi. L'acqua era stata distillata due volte, la seconda su permanganato ed in distillatore completamente in vetro e veniva conservata in recipienti di vetro di Jena. Siccome dalle ricerche di Purvis e di Hartley, risulterebbe che le soluzioni di permanganato potassico in acqua, sopratutto se diluite ed esposte alla luce, cambiano di colore e quindi anche di spettro di assorbimento [12], così esse venivano da me preparate di volta in volta al momento di esaminarle.

Per le ricerche quantitative sono state impiegate soluzioni N/100 ed N/1000. Esse venivano poste in tubi di Baly ad allungamento variabile per spessori da 1 a 100 mm.; per spessori da 100 a 500 mm. ho fatto uso, invece, di una serie di tubi fissi. Tutti questi tubi erano chiusi alle estremità da lamine di quarzo trasparente, a facce parallele.

Le ricerche quantitative sono state eseguite col metodo fotografico, ormai molto noto, di Victor Henri, metodo che servì a questo autore nelle sue numerose ed importanti indagini sull'assorbimento ultravioletto delle sostanze organiche. Esso consiste nel fotografare successivamente ed alternativamente lo spettro di scintilla Fe—Fe od Fe—Cd, attraverso la soluzione od il solvente. Si variano gli spessori, le pose e, se vale la legge di Beer, anche le concentrazioni. Mediante un microscopio binoculare Zeiss vengono poi determinati in due spettri successivi i punti di eguale annerimento [13].

[12] Ho in corso ricerche quantitative in soluzioni vecchie ed esposte alla luce.
[13] *V. Henri*, Phys. Ztschr., 14, 515-16; Vedi anche Etudes de Photochimie pag. 6.

Il metodo quantitativo non solamente permette di esprimere la grandezza dell'assorbimento mediante i coefficienti di assorbimento molecolare ε (definiti dalla relazione $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$, dove d è lo spessore in cm. e c la concentrazione in molecole grammo per litro), ma anche di eliminare il sovrapporsi dell'assorbimento del solvente a quello del soluto e l'influenza della diversa sensibilità della lastra e quella della differente intensità luminosa della sorgente di luce, al variare delle lunghezze d'onda.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Lo spettro di assorbimento ultravioletto delle soluzioni di permanganato potassico in acqua, presenta due larghe bande principali, una fra un minimo situato a 4188,5 Å ed un altro a circa 2707 Å, l'altra che a partire da 2707 Å si prolunga verso l'ultravioletto estremo. Dalla prima di queste bande, analogamente a quanto si osserva nella banda visibile, si dipartono, per minori spessori, varie caratteristiche striscie di assorbimento. Di queste, sette poterono essere determinate e misurate con sicurezza; ne esiste probabilmente qualche altra a minore lunghezza d'onda, ma così debole ed incerta da non permettere esatte misurazioni.

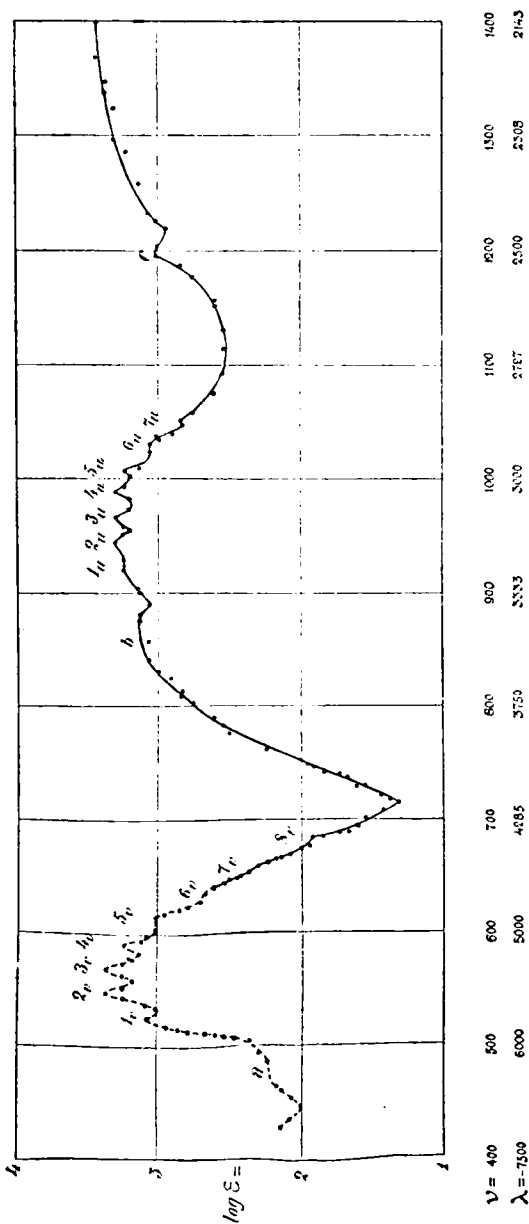
Riporto nella seguente tabella i risultati delle ricerche quantitative nella regione compresa fra $\lambda = 2145$ e 4678 Å. Nella prima colonna sono date le lunghezze d'onda in Unità Angström (1Å = 0,1μμ), nella seconda le frequenze, o numeri di vibrazioni per secondo $\nu = \frac{c}{\lambda} 10^{12}$, nella terza e nell'ultima rispettivamente i valori dei coefficienti di assorbimento molecolare ε e dei loro logaritmi.

λ in Å	ν	ε	log ε	λ in Å	ν	ε	log ε
2145	1398.6	2709	3.43281	3370	890.2	1163	3.06459
2225	1348.3	2321.6	3.36579	3403	881.6	1354.5	3.13178
2242	1338.1	2334	3.36810	3427	875.4	1354,5	3.13178
2265	1324.5	2000	3.30108	3497	857.9	1167	3.06707
2312	1297.6	2032	3.30787	3557	843.4	1167	3.06707
2331	1287.0	1625.4	3.21095	3565	841.5	1167	3.06707
2383	1258.9	1354.5	3.13178	3576	838.9	1167	3.06707
2433	1233.1	1163	3.06459	3613	830·3	999.7	2.99988
2435	1232.0	1167	3.06707	3631	826.2	812.7	2.90993
2446	1226.5	1016	3.00684	3685	814.1	677.3	2·83075
2494	1202.9	999.7	2.99988	3707	809.3	700.2	2.84522
2509	1195.7	1016	3 00684	3735	803.2	583·5	2.76604
2527	1187.2	700.2	2.84522	3790	791.5	406.4	2 60890
2550	1176.4	583.5	2.76604	3828	783.7	350.1	2 54419
2592	1157.4	406.4	2.60890	3858	777.6	325.1	2.51199
2599	1154.3	406.4	2.60890	3930	763 4	175	2.24316
2650	1132.1	350.1	2.54419	4000	750.0	87.52	1.94213
2689	1115.7	350.1	2 54419	4009	748.3	81.27	1.90993
2740	1094.9	350.1	2.54419	4035	743.5	70.02	1:84522
2749	1091.3	350.1	2.54419	4046	741.5	54.18	1.73384
2788	1076.0	406.4	2 60890	4063	738.4	46.68	1 66913
2836	1057.8	583.5	2.76604	4109	730.1	40.63	1.60890
2855	1050.8	700.2	2.84522	4106	730.7	35.01	1.54419
2864	1047.5	677.3	2.83075	4155	722.0	27.09	1.43281
2885	1039.9	812.7	2 90993	4172	719.1	23.34	1.36810
2890	1038.0	1016	3.00684	4188	716.4	20 32	1.30787
2900	1034.5	999.7	2.99988	4238	707 9	27.09	1 43281
2912	1030.2	1167	3 06707	4272	702.2	35.01	1.54419
2927	1025.0	1167	3.06707	4308	696.4	40.63	1.60890
2970	1010.1	1354.5	3.13178	4348	690.0	54.18	1.73384
2978	1007.4	1750	3.24316	4375	685.7	70.02	1.84522
2995	1001.7	1625.4	3.21095	4384	684,3	81.27	1.90993
3021	993.0	1750	3.24316	4435	676.4	87.52	1.94213
3037	987.8	2000	3.30108	4447	674 6	101.6	2.00684
3052	983.0	1625.4	3.21095	4474	670.5	121.5	2.08458
3085	972.4	1625.4	3.21095	4488	668.5	141	2.14922
3107	965.6	2000	3.30108	4498	667.0	151.8	2.18127
3133	957.5	1750	3·24316	4523	663.3	176.3	2.24625
3143	954.5	1625.4	3.21095	4542	660.5	202.4	2.30621
3156	951.2	1750	3.24316	4585	654.3	235	2 37107
3181	943.1	2000	3.30108	4605	651.5	270.9	2.43281
3228	929.4	1750	3.24316	4614	650 2	280	2.44716
3250	923.1	1750	3,24316	4621	649.2	325.1	2.51199
3261	920.1	1750	3.24316	4650	645.2	350.1	2.54419
3317	904.4	1400.4	3.14625	4678	641.3	406.4	2.60890
3330	900.9	1354.5	3.13178				

Ho determinati anche i coefficienti nella regione compresa fra $\lambda = 4678$ e 7000 Å, regione non fotografabile colle lastre comuni e per la quale ho dovuto far uso di lastre pancromatiche. Non mi risulta che il metodo sia stato altre volte impiegato in tale regione, nella quale d

solito le misure vengono eseguite a visione diretta, e quindi necessita ancora di altre rigorose verifiche, sopratutto riguardo alla costante di Schwarzschild delle lastre adoperate. Ciononostante ho riportato nel diagramma qui accanto anche i risultati di queste misure, tanto più che essi concordano molto bene con quelli ottenuti con i metodi a visione diretta dai precedenti sperimentatori.

Nel diagramma la curva a tratto continuo è quella che riunisce i dati forniti dalla precedente tabella per l'ultravioletto ed il violetto, mentre quella punteggiata si riferisce ai risultati ottenuti colle lastre pancromatiche per la regione fra $\lambda = 4678$ e 7000 Å.

Da un sommario sguardo alla curva del diagramma, risultano anzitutto evidenti due fatti: 1. che i massimi coefficienti di assorbimento nella banda visibile ed in quella ultravioletta sono dello stesso ordine di grandezza; 2. che l'ordine col quale si susseguono le striscie visibili ed ultraviolette secondo le loro intensità di assorbimento, è pure

eguale. Infatti le misure da me eseguite pel visibile, e che concordano perfettamente con quelle di precedenti sperimentatori (Pulfrich ecc.), danno le strisci 2_v e 3_v come aventi la massima intensità di assorbimento ed eguale fra di loro, poi viene la 4_v e quindi si succedono in ordine sempre decrescente le striscie 1_v. 5_v, 6_v, 7_v ed 8_v. Analogamente nella banda ultravioletta risulta che le striscie 2_u. 3_u, 4_u posseggono eguale intensità, poi vengono 1_u e 5_u pure con eguale intensità e quindi in ordine decrescente 6_u e 7_u.

Devo anche rimarcare come dal diagramma risulti che ciascuna delle tre large bande visibile, ultravioletta media ed ultravioletta estrema, posseggono nel loro lato meno refrangibile una banda secondaria d'assorbimento (nel diagramma segnate con a, b, c), che pel loro carattere, come per la posizione, non fanno certamente parte dei sistemi di striscie.

Assai accurate sono state le misure eseguite per la determinazione delle posizioni dei centri d'assorbimento delle striscie, sia visibili che ultraviolette. I dati da me trovati pel visibile concordano bene con quelli di Adinolti. Calcolate le differenze tra le frequenze dei centri delle striscie contigue, sono arrivato ai risultati che qui sotto riporto e che sono la media di molte osservazioni.

STRISCIE VISIBILI.

	1_v	2_v	3_v	4_v	5_v	6_v	7_v	8_v
λ in Å =	5697	5474	5260	5060	4881	4695	4542	4395
ν =	526.6	518.0	570.3	592.9	614.6	639.0	660.5	682.6
Diff. =		21.4	22.3	22.6	21.7	24.4	21.5	22.1

STRISCIE ULTRAVIOLETTE.

	1_u	2_u	3_u	4_u	5_u	6_u	7_u
λ in Å =	3261.5	3181.0	3107.0	3036.8	2977.8	2912.7	2855.0
ν =	920.1	913.1	965.6	987.9	1007.5	1029.7	1050.8
Diff. =		23.0	22.5	22.5	19.6	22.2	21.1

Come risulta da questi dati le differenze tra le frequenze delle striscie contigue ultraviolette sono non solo sensibilmente eguali fra di loro, ma anche eguali a quelle delle striscie visibili. Questo risultato mi sembra interessante.

Siccome dalle ricerche di Henri ([14]) sullo spettro di assorbimento del benzolo e dei suoi derivati, risulta che quando un corpo possiede delle bande equidistanti di numero di frequenza nell'ultravioletto, le frequenze di queste sono dei multipli di numeri interi e successivi della frequenza di una banda infrarossa, così dovrebbe esistere una banda di assorbimento infrarossa del permanganato potassico e precisamente alla frequenza $\nu = 22.1$ circa. La verifica di questo fatto sarebbe molto importante, perchè sarebbe il primo controllo nel campo inorganico. di quanto Henri ha osservato in quello dei composti aromatici.

Conclusioni. — Le precedenti ricerche sullo spettro di assorbimento del permanganato potassico in soluzioni acquose, hanno quindi portato alle seguenti conclusioni:

1. Esistono due bande ultraviolette di assorbimento; una nell'ultravioletto medio, l'altro nell'estremo.

2. La prima di queste bande possiede varie striscie di assorbimento (in numero di sette e forse più), analoghe alle otto della banda visibile.

3. L'ordine col quale si susseguono, secondo i loro coefficenti molecolari di assorbimento, le striscie ultraviolette, è lo stesso di quello col quale si susseguono le striscie visibili. I massimi coefficenti, poi, sono sensibilmente eguali nella banda visibile e nell'ultravioletta media.

4. Queste due bande, come pure quella all'estremo ultravioletto, posseggono ciascuna, nella loro parte meno refrangibile, una banda più leggera di assorbimento, che però non appartiene al sistema delle striscie.

5. Le differenze fra le frequenze dei centri di due striscie contigue ultraviolette sono non solamente sensibilmente eguali fra di loro, ma anche alle differenze di frequenze fra i centri delle striscie visibili.

6. Da questo risultato e da quanto ha trovato Henri pei composti aromatici, è probabile l'esistenza di una banda infrarossa alla frequenza $\nu = 22.1$ circa.

Il presente lavoro sperimentale fu eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Padova, diretto dall'illustre prof. Arturo Miolati, al quale mi è gradito di esprimere i sensi della mia riconoscenza. Colgo l'occasione per ricordare qui l'illustre prof. Victor Henri dell'Università di Zurigo, il quale mi ospitò gentilmente nel suo laboratorio e mi iniziò nei metodi sperimentali, prodigandomi preziosi insegnamenti ed aiuti.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

([14]) *V. Henri*, Etudes ecc. pag 112 e seg.; pag. 162 e seg.

ZAMBONINI F. — **La struttura atomica secondo Bohr e l'isomorfogenismo dei metalli delle terre rare con quelli del gruppo del calcio.**

E' ben noto che i metalli delle terre rare presentano, nel loro comportamento chimico, un complesso di somiglianze tali, con i metalli alcalino-terrosi, che i chimici, fino a Mendeleev, li considerarono come bivalenti. Il celebre investigatore russo ritenne, invece, che fossero per lo più trivalenti, salvo il torio, nettamente tetravalente, ed il cerio, con due serie di sali CeX_3 e CeX_4, nelle quali è rispettivamente, trivalente e tetravalente. Le idee del Mendeleev non furono accolte dalla generalità dei chimici se non lentamente, ed ancora negli ultimi anni del secolo passato e nei primi di questo il Wyrouboff si fece paladino, per quanto sfortunato, della bivalenza dei metalli delle terre rare.

L'avere ammessa la tri— o la tetravalenza degli elementi in questione ha, senza dubbio, contribuito a mettere un poco nell'ombra le innegabili analogie con i metalli alcalino-terrosi, per dare, invece, particolare rilievo e ricercare quelle con gli elementi trivalenti del gruppo dell'alluminio.

Alcuni anni or sono, però, mediante una serie di estese ricerche, io ho potuto dimostrare che i metalli delle terre rare sono isomorfogeni col calcio, con lo stronzio, col bario e col piombo in molti composti, sicchè si è indotti a pensare che, senza minimamente porre in dubbio la trivalenza degli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio nei loro composti più comuni, le somiglianze, che tanto avevano colpito i chimici del secolo passato, fra questi elementi ed i metalli alcalino-terrosi, dovevano dipendere da qualche causa intima e profonda, rimasta sconosciuta.

Ora, a me sembra che i mirabili lavori di N. Bohr sulla struttura degli atomi dei varii elementi ci permettano, appunto, di darci ragione dello speciale comportamento chimico dei metalli delle terre rare, che uno studioso geniale, A. Werner, ebbe a chiamare « metalli alcalino-terrosi trivalenti ».

Come è noto, uno dei concetti fondamentali di Bohr è che il carattere chimico di un elemento è determinato in prima linea dal numero e dalla disposizione degli elettroni, specialmente degli esterni. E, precisamente, sono le variazioni nel gruppo di elettroni più esterno quelle che si manifestano in prima linea nel comportamento chimico dell'atomo.

Ed invero, il Bohr spiega le grandissime somiglianze, che esistono fra gli elementi il cui numero d'ordine sale dal 57 (lantanio) al 71 (lutezio o cassiopeio), con l'ipotesi che per tutti questi elementi rimangono invariati i due involucri più esterni di elettroni, e che l'elettrone che succesivamente si aggiunge, man mano che da un elemento si passa ad un altro col numero d'ordine immediatamente più elevato, non si disponga, come avviene per gli altri elementi, nelle orbite più esterne ma si insinui, invece, in una di quelle più profonde, determinando così una variazione tenuissima delle proprietà chimiche.

Confrontiamo, ora, le strutture atomiche proposte dal Bohr per il calcio, lo stronzio, il bario e gli elementi con numero d'ordine dal 57 al 71 (¹).

N $\frac{n}{k}$	1_1	$2_1\ 2_2$	$3_1\ 3_2\ 3_3$	$4_1\ 4_2\ 4_3\ 4_4$	$5_1\ 5_2\ 5_3\ 5_4\ 5_5$	$6_1\ 6_2\ 6_3\ 6_4\ 6_5\ 6_6$
13 Al	2	4 4	2 1			
20 Ca	2	4 4	4 4	2		
31 Ga	2	4 4	6 6 6	2 1		
38 Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2	
39 Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	2	
56 Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2
57 La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2
58 Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	2
59 Pr	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	2
60 Nd	2	4 4	6 6 6	6 6 6 3	4 4 1	2
71 Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	2
81 Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1

Uno sguardo su questa tabella ci dà subito ragione delle somiglianze di comportamento fra i metalli alcalino-terrosi e quelli delle terre rare.

Sia negli uni, sia negli altri, noi vediamo che nell'involucro esterno esistono due soli elettroni, sicchè, a prima giunta, sembra aversi a che fare con tutti elementi bivalenti. Il carattere trivalente dell'ittrio e degli elementi dal lantanio al lutezio risulta dal fatto che, nell'orbita immediatamente interna, oltre i due gruppi formati ciascuno da quattro elettroni, come nel calcio, nelio stronzio e nel bario, se ne ha un altro isolato, il quale, per tanto, può funzionare da « elettrone di valenza ». Ma è evidente, così stando le cose, che la trivalenza dei metalli delle

(¹) *n* indica il numero di *quanta* principali, *k* quello degli accessori, *N* è il numero d'ordine.

terre rare non può essere pronunciata come quella dell'allumnio, del gallio, dell'indio, del tallio ecc., nei quali elementi, come si scorge dalla tabella, si hanno tre elettroni di valenza in una stessa sfera, che è la più esterna, dimodochè il carattere trivalente risulta assolutamente tipico. Si comprende, perciò, come le analogie tra i metalli delle terre rare e quelli trivalenti del gruppo dell'alluminio debbano essere limitate. Ed è precisamente quanto si verifica. L'alluminio e gli altri elementi tipicamente trivalenti sono tutti facili formatori di allumi, ed è questa, anzi, considerata a ragione come una loro caratteristica importante. Per i metalli delle terre rare, invece, allumi non si conoscono. Non voglio, certamente, con questa constatazione negare la possibilità di ottenere allumi aventi, come elemento trivalente, alcuni metalli delle terre rare. Sta di fatto, però, che, oltre quelle già note, anche molte ricerche da me eseguite hanno condotto a risultati negativi. Non solo, ma io ho cercato di ottenere allumi, nei quali una parte dell'alluminio fosse sostituita dal neodimio: or bene, per quanto io abbia variato le condizioni sperimentali, non sono mai riuscito ad ottenere allumi potassici che contenessero almeno una traccia di neodimio. E' noto, invece, che il tallio, pur differenziandosi dall'alluminio specialmente per le sue proprietà basiche, conseguenza dell'elevato peso atomico e della posizione che ne risulta nel sistema periodico, può, come hanno fatto conoscere Piccini e Fortini con le loro belle ricerche, rimpiazzare una parte notevole dell'alluminio negli allumi tipici.

E questa capacità del tallio di formare allumi, sia pure soltanto in cristalli misti, è spiegata dalla struttura che a questo elemento assegna Bohr: nell'involucro più esterno si trovano, appunto, tre elettroni di valenza, come nell'alluminio. Ma, sempre a proposito di solfati doppi, un'altra differenza notevole si ha tra i metalli tipicamente trivalenti e quelli delle terre rare.

Mentre i solfati dei primi dànno col solfato di potassio, dei sali doppi nel rapporto 1 : 1 (come negli allumi), che sono particolarmente stabili, da ricerche eseguite in questo Istituto risulta che, a 25°, i solfati doppi di lantanio (neodimio) e potassio che possiedono un più esteso campo di esistenza nel sistema $R_2'''(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$ sono quelli nei quali i due solfati stanno nel rapporto di 1:4 (anche 1:4,5 nel caso del lantanio) e di 2:3.

Da quanto siamo venuti esponendo emerge chiaro che gli elementi delle terre rare non possono essere isomorfogeni se non in grado molto limitato con quelli trivalenti tipici del gruppo dell'alluminio. E questa conclusione trova un appoggio validissimo nelle osservazioni finora eseguite sui minerali. Come esempio di sostituzione isomorfa scambie-

vole in vaste proporzioni dell'alluminio, del ferro ferrico e dei metalli delle terre rare, non si può citare, infatti, se non quello offerto dal gruppo epidoto, importante certo, ma che impressiona per essere così isolato, tanto più che, cristallizzando i più comuni minerali delle terre rare, appartenenti, come è noto, ai niobati e tantalati ed ai titano-niobati (—tantalati), da magmi contenenti quantità notevoli di alluminio, esisterebbero le condizioni favorevoli ad una sostituzione, sia pure molto limitata, dell'alluminio ai metalli delle terre rare. Ma di essa non si ha traccia: il che è tanto più sintomatico, se si pensa alla miscibilità considerevole, da me accertata sia con ricerche sperimentali, sia nei minerali, dei composti corrispondenti dei metalli delle terre rare e di quelli del gruppo isomorfogeno del calcio.

Si potrebbe obbiettare che l'alluminio è un elemento anfotero, e, come tale, poco indicato per sostituirsi isomorficamente ai metalli della cerite, che hanno proprietà basiche, ben più spiccate. Ma devo dire che le cose non migliorano gran fatto, come risulterà da ricerche sperimentali che saranno pubblicate tra breve insieme col dott. G. Carobbi, se invece dell'alluminio si prende in esame un elemento più basico, quale il tallio trivalente. Anche in questo caso la struttura atomica proposta dal Bohr — che è per il tallio trivalente simile a quella dell'alluminio, e, pertanto, nettamente diversa, nell'involucro esterno, da quella dei metalli delle terre rare — spiega perfettamente i risultati sperimentali.

Le strutture indicate dal Bohr spiegano bene anche il comportamento del torio. Questo elemento, come è noto, è stato a lungo considerato come bivalente, ed al suo ossido si è assegnata la formula ThO fino a quando fu collocato nel gruppo IV del sistema periodico. Anche questo elemento nell'orbita più esterna non possiede se non due soli elettroni di valenza, mentre gli altri due si trovano in un'orbita più interna. Abbiamo, perciò, nel torio una certa concordanza di struttura atomica, per quel che riguarda la parte più superficiale, con i metalli bivalenti e con quelli delle terre rare. Si comprende, perciò, come le sue proprietà debbano in prima linea ricordare quelle del calcio, dello stronzio, del bario e degli elementi delle terre rare, tanto più che, essendo il torio l'elemento a peso atomico più elevato nel IV gruppo, possiede proprietà basiche spiccate. Così stando le cose, si spiegano i risultati ottenuti da Wyrouboff, il quale ha accertato la sostituzione isomorfa del torio al calcio e del torio al cerio ceroso in alcuni silicotungstati, e quelli fatti conoscere da me, l'anno passato, sulle relazioni di isomorfismo fra il molibdato normale di torio e quello di cerio ceroso. Posso, anzi, ora aggiungere che il torio è in grado di sostituirsi parzialmante anche al lantanio nel molibdato $La_2(MoO_4)_3$.

Ma poichè già nel secondo gruppo di tipi di orbite (dall'esterno) si trovano nel torio due elettroni di valenza, che mancano completamente nei metalli del gruppo del calcio, mentre non ve ne è se non uno negli elementi delle terre rare, è evidente che le relazioni di isomorfismo del torio con i due gruppi di metalli ora ricordati non possono essere se non limitate. Ed è quanto si verifica effettivamente, come mostrerò in un lavoro di prossima pubblicazione.

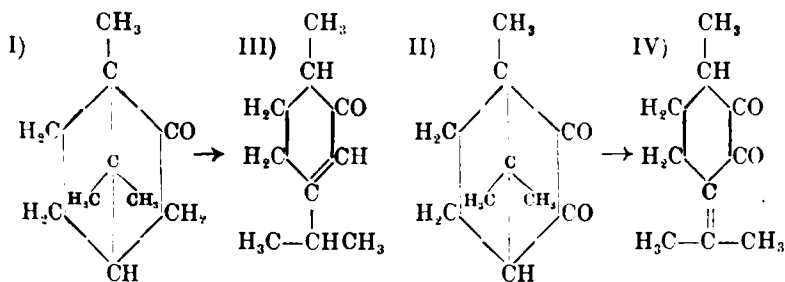
Con le considerazioni esposte sono in pieno accordo i risultati noti intorno alla composizione dei gas che si originano per azione dell'acqua sui carburi del calcio, dei metalli delle terre rare e del torio. Si sa, infatti, dalle ricerche assai esatte di Damiens, che i carburi di cerio, di lantanio, di praseodimio e di samario dànno, con l'acqua, dei gas che contengono dal 67,19 al 72,16 % di carburi acetilenici, il che rende evidente la somiglianza di comportamento col carburo di calcio. Il carburo di torio, invece, produce, reagendo con l'acqua, un gas che contiene, secondo P. Lebeau e A. Damiens, soltanto 15,16 e 15,22 % di carburi acetilenici.

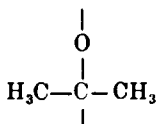
E' andato sempre crescendo, dal principio di questo secolo ad oggi, il numero degli esempi di isomorfismo fra composti corrispondenti di elementi con valenza differente. Le strutture atomiche proposte dal Bohr ci permettono, come mi sembra di aver dimostrato per vari elementi col presente lavoro, di darci ragione di un fatto rimasto finora inesplicabile.

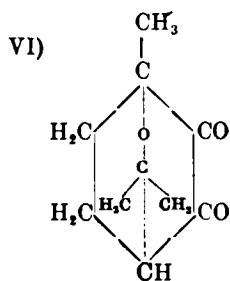
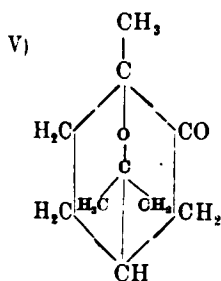
Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Settembre 1924.

CUSMANO G. e MASSA G. — Relazioni fra il dichetocineolo e la buccocanfora. (Nota VI nel gruppo del cineolo).

La resistenza del ponte canfanico $H_3C.CH_3$ ai reagenti chimici diminuisce con il passaggio dalla canfora (I) al canfochinone (II). Difatti, mentre nella prima con l'acido solforico concentrato si può spezzare il ponte fra gli atomi di carbonio 1 e 8 solamente a 102-103°, nel secondo si può spezzare nella medesima posizione già a 0°; nell'un caso, come si sa, si perviene al carvenone (III) e nell'altro al canfoisochinone (IV):

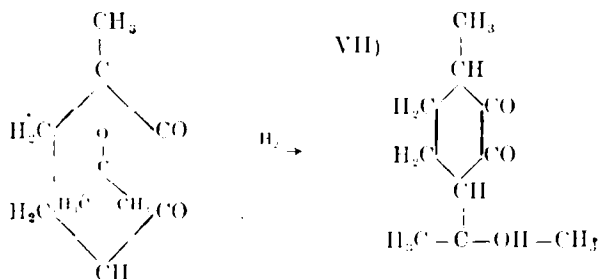
I) → III) II) → IV)

La continuazione delle ricerche nel gruppo del cineolo [1] ci ha portato a constatare che, in modo analogo, il ponte cineolico:

$$\begin{array}{c} | \\ O \\ | \\ H_3C-C-CH_3 \\ | \end{array}$$

diminuisce di stabilità con il passaggio dal chetocineolo (V) al dichetocineolo (VI), composti di cui in altre occasioni si è messa in evidenza la somiglianza con la canfora e il canfochinone (l. c. Nota V).

V) VI)

L'apertura del ponte cineolico, che conduce a composti a scheletro cimenico, si può determinare con vari reagenti: come fu mostrato (l. c. Nota III) per il chetone e come mostreremo qui appresso per il dichetone, con l'acido bromidrico secco avviene nettamente, a bassa tempe-

(1) *Cusmano* e *Linari*, Nota I: Sintesi di un chetone del cineolo. Questa Gazzetta, 42, I, 1 (1912); *Cusmano*, Nota II. Sopra il chetocineolo, Ibid., 49, I, 26 (1919); Nota III, Composti alogenati del chetocineolo, Rend. accad. Lincei, [5] 28, I, 78 (1919); Nota IV, Azione farmacologica del chetocineolo, questa Gazzetta 49, II, 228 (1919); Nota V, Sopra il chetocineolo, Ibid., 53, 195 (1923).

ratura; non è quindi questo caso che può servire ad illustrare la detta differenza di stabilità. Essa, invece, si manifesta evidente allorchè ci mettiamo I due composti con I riducenti. Allora, mentre il chetocineolo resiste all'idrogeno nascente da zinco e acido solforico, o da amalgama d'alluminio e acqua, il dichetocineolo addiziona rapidamente, nelle stesse condizioni, due atomi d'idrogeno al « ponte » e si trasforma in un'ossibuccocanfora (VII):

```
       CH3                                 CH3
        |                       VII)        |
        C                                   CH
      /   \                           H2C /    \ CO
H2C /   O   \ CO        H2                |      |
   |    |               -->           H2C \    / CO
   |    C                                   CH
H2C  H2C   CH2 CO                           |
    \       /                       H3C - C - OH - CH3
       CH
```

Notiamo di passaggio che il risultato è singolare, poichè potevamo piuttosto aspettarci la riduzione dei due carbonili, o almeno di uno, come avviene con zinco e acidi per il canfochinone, e d'altra parte non ci sovvengono esempi di ossidi organici che si riducano così facilmente.

Come si vede, dai due dichetoni del canfano e del cineolo, per rottura dei « ponti » si perviene, sebbene con reattivi diversi, a sostanze affini. Al canfoisochinone, descritto da Manasse ([2]), assegnò la struttura (IV) Bredt ([3]); alla sostanza da noi trovata abbiamo dato la struttura (VII) d'un ossidiidroderivato di quello, perchè essa si decompone, con notevole facilità, per mezzo degli alcali acquosi, in metildichetoesametilene (VIII) e acetone:

```
VII)      CH3                  VIII)     CH3
           |                              |
           CH                             CH
     H2C /    \ CO                  H2C /    \ CO
        |      |          -->          |      |        +   CH3 - CO - CH3
     H2C \    / CO                  H2C \    / CO
           CH                             CH2
           |
   H3C - C - OH - CH3
```

([2]) Ber., 31. 3259 (1897). ([3]) Ann. 314. 389 (1900).

Insieme si forma anche l'acido metil-1-ossi-2-ciclopentancarbonico2, che deriva dal chetone VIII mediante la trasposizione benzilica.

Il nostro composto (VII) si può anche considerare come un derivato della buccocanfora, e precisamente un isomero di posizione dell'ossibuccocanfora ottenuta di recente da Cusmano [1], ossidando la buccocanfora con ossigeno in presenza di platino, e che porta l'ossidrile nel nucleo all'atomo di carbonio 1; il nuovo composto è, invece, una *8-ossibuccocanfora*.

Prima d'illustrarne il comportamento, accenniamo che la relazione fra il dichetocineolo e la buccocanfora (IX) si può stabilire ancora per un'altra via: basta fare agire su di esso acido bromidrico secco a 40-50° e si passa a una dibromobuccocanfora, nella quale è poi facile, per azione di zinco ed alcool, sostituire l'alogeno con l'idrogeno:

```
        CH3                      CH3                        CH3
        |                        |                IX)       |
        C                        C—Br                       CH
      /   \                    /    \                     /    \
 H2C    O    CO            H2C        CO              H2C        CO
  |     |     |     HBr     |          |       →       |          |
  |     C     |     →      H2C        CO              H2C        CO
  |   /   \   |              \      /                    \      /
 H2C H3C  CH3 CO               CH                          CH
    \         /                |                           |
        CH               H3C—C—Br—CH3               H3C—CH—CH3
```

Riduzione del dichetocineolo.

8-ossibuccocanfora.

1\. *Riduzione con zinco e acido solforico.* — Gr. 5 di dichetocineolo cristallizzato $C_{10}H_{14}O_3.H_2O$ si sciolgono in cc. 15 d'acqua; si aggiunge un cc. di acido solforico concentrato e poi, a poco a poco, polvere di zinco. Quasi subito si forma una sostanza poco solubile, che congloba la polvere metallica impedendone il contatto con l'acido; perciò conviene aggiungere un po' d'etere, che scioglie la sostanza organica precipitata ed estrae dalla soluzione acquosa una parte del dichetocineolo ancora presente, colorandosi in giallo (il dichetocineolo cristallizzato è incoloro e così pure la sua soluzione acquosa a freddo; la sua soluzione eterea acquista il colore del composto anidro). Si con-

[1] Questa Gazzetta, **53**, 158 (1923) e *Cusmano* e *Cattini*, Ibid., **54**, 377 (1924).

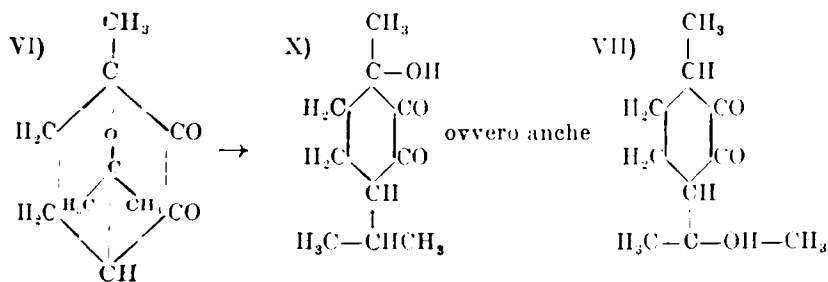
tinua l'aggiunta dello zinco, agitando; e quando la reazione diventa neutra, si aggiunge un cc. d'acido e alcuni cc. d'acqua e così di seguito sino a che lo strato etereo, dopo agitazione, rimanga quasi del tutto scolorato. Allora esso vien separato e si concentra la soluzione, distillando a b. m. la maggior parte del solvente; dal residuo, con il raffreddamento, si deposita una sostanza cristallina, con caratteri diversi da quelli del dichetocineolo. Se ne possono raccogliere due-tre frazioni e infine si ha un piccolo residuo, in cui si può riconoscere il composto originario: basta trattare con un po' di cloridrato d'idrossilammina, per averne la diossima, descritta in altra occasione (l. c. Nota V).

2. *Riduzione con amalgama d'alluminio.* — La nuova sostanza si ottiene egualmente, lasciando la soluzione eterea del dichetocineolo cristallizzato in contatto con un eccesso di amalgama d'alluminio, di recente preparata e umida, sino a decoloramento. A questo punto si decanta e concentra, procedendo, poi, come nel primo caso.

Il prodotto di queste riduzioni è a freddo assai solubile nell'etere, o nell'alcool, o nell'acetone e poco, invece, nell'acqua. Per cristallizzarlo conviene un miscuglio di due parti d'acqua e una d'alcool: generalmente forma così soluzioni che rimangono saprassature e da cui, con un innesco, si separa in cristalli aciculari; dalle soluzioni diluite, per lenta concentrazione, si depone in bei cristalli, abbastanza sviluppati, a base esagonale, incolori, trasparenti. Punto di fusione 78-79°.

Per i risultati dell'analisi, che portano alla formola $C_{10}H_{16}O_3$, e per il processo di formazione avremmo potuto pensare trattarsi d'un ossichetocineolo, analogo all'ossicanfora che si ottiene riducendo il canfochinone; ma le seguenti proprietà ci hanno subito indotto a considerare invece l'ipotesi d'esser di fronte ad un'ossibuccocanfora. Difatti, il nuovo composto si scioglie negli idrati alcalini e ne vien riprecipitato dall'acido carbonico; con cloruro ferrico, in alcool, dà una colorazione verde in un primo momento, poi nero violacea; riduce il nitrato d'argento ammoniacale; volatile con il vapor d'acqua tramandando leggiero odore fenolico. Trattato in soluzione d'etere acquoso, con la quantità equimolecolare di bromo, dà un composto bromurato che cristallizza bene dall'etere di petrolio, mentre se si fosse trattato di un ossichetocineolo doveva restituire il dichetocineolo.

Esclusa la riduzione di un carbonile e ammessa, quindi, quella del legame etereo del ponte, al fine di scegliere le reazioni per determinare la struttura del nostro composto, si è tenuto conto che la riduzione stessa poteva dar luogo a due isomere ossibuccocanfore:

```
VI)      CH3                 X)     CH3                           VII)    CH3
          |                          |                                     |
          C                        C—OH                                    CH
        /   \                    /      \                                /    \
   H2C    o    CO             H2C        CO     ovvero anche          H2C      CO
    |     |     |     →        |          |                            |        |
    |     C     |             H2C        CO                           H2C      CO
    |    / \    |                \      /                                \    /
   H2C H3C CH3 CO                   CH                                     CH
       \       /                     |                                     |
          CH                     H3C—CHCH3                          H3C—C—OH—CH3
```

Quella indicata con la formola X abbiamo già detto esserci nota: la nuova quindi poteva essere o un suo isomero geometrico, o l'isomero di struttura della formola VII. La prima possibilità si è respinta per la vicinanza dei punti di fusione delle due sostanze 75-76° e 78-79° (miscuglio circa 40°); la seconda si è confermata sperimentalmente come segue.

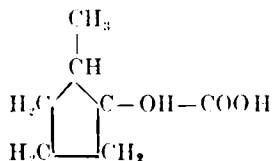
Decomposizione dell'8-ossibuccocanfora con gli alcali caustici.

Rammentiamo che l'ossibuccocanfora già nota (formola X) reagisce con gli alcali in due maniere diverse (⁵), addizionando una molecola d'acqua e dando luogo per attacco del nucleo esametilenico a due acidi che conservano i dieci atomi di carbonio. La nuova, invece, nelle stesse condizioni non subisce l'attacco del nucleo, ma, sempre addizionando una molecola d'acqua, perde la catena isopropilica.

Gr. 2 del composto si sciolgono in cc. 5 d'acqua insieme con un grammo di idrato di potassio (o di bario). Riscaldando su b. m. bollente si avverte subito un forte odore d'acetone e, se si chiude la bevutina con una valvola ad acqua, questo si può raccogliere e identificare con le sue reazioni. Si riscalda fino che non se ne forma più; il liquido alcalino, primitivamente incoloro, è intanto divenuto giallastro e contiene in sospensione piccola quantità di una polvere color tabacco: dopo raffreddamento si filtra, si satura con CO_2 e si estrae più volte con etere. Distillando questo si hanno residui che cristallizzano facilmente in aghi fondenti a circa 65°. Tenuto conto delle ipotesi fatte sulla costituzione del prodotto di partenza, della separazione dell'acetone e dei caratteri

(⁵) *Cusmano e Cattini*, l. c.

fisici e chimici della sostanza trovata, abbiamo pensato potersi trattare dei *metil-1-dicheto-2-3-esametilene* già trovato, per altre vie, prima da Harries (6), poi da Wallach (7). Per accertarcene, abbiamo preparato un campione di questa sostanza dall'ortometilcicloesanone con la reazione di Cusmano per passare dai monochetoni ciclometilenici agli α-dichetoni o diidropirocatechine (8) e si è riscontrato identico al composto ottenuto nella sopradetta idrolisi. Come riprova, dalle madri alcaline di esso, dopo acidificazione, abbiamo estratto con etere un suo facile prodotto di trasformazione idrolitica, l'acido *metil-1-ossi-2-ciclopentan-carbonico-2*:

```
          CH3
          |
          CH
         /  \
     H2C      C—OH—COOH
      |       |
     H2C —— CH2
```

della cui identità ci siamo assicurati, sempre per diretto confronto con campione all'uopo preparato.

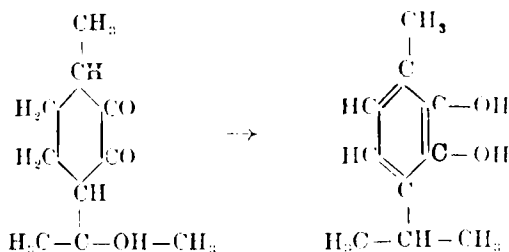
TRASFORMAZIONE DELL'8-OSSIBUCCOCANFORA IN METILISOPROPILPIROCATECHINA.

Alla decomposizione con alcali della nuova ossibuccocanfora, che ne dipinge la struttura, porta una conferma la trasformazione per mezzo dell'acido bromidrico secco.

Se saturiamo con l'idracido gassoso una soluzione eterea dell'ossibuccocanfora e, dopo alcune ore, lavato con acqua e scacciato il solvente, si distilla il residuo oleoso ottenuto, si trova che questo bolle a circa 270° e non contiene bromo. Non dà con cloruro ferrico la colorazione instabile del composto primitivo, ma una stabile colorazione verde; riduce subito a freddo il nitrato d'argento ammoniacale; la sua soluzione in alcali, dibattuta all'aria, si colora rapidamente in rosso-arancio e dopo aggiunta di acido solforico diluito separa dell'ossi-timochinone. Per tutto ciò il composto si riconosce per metilisopropilpirocatechina (9).

(6) Ber., **35**, 1178 (1902). (7) Ann. **414**, 296 (1918). (8) Rend. accad. Lincei [5] **28**, II, 30 (1919). (9) Ibid.

Anche l'ossibuccocanfora isomerica (X) si trasforma ([10]) per la medesima strada in questa sostanza, ma attraverso l'etere bromidrico, la 1-bromobuccocanfora, che si forma in prima fase e a cui poi si fa perdere acidi bromidrico p. es. per azione del calore. Nel caso presente, invece, l'ossidrile in 8 non si eterifica ma esce come acqua e il doppio legame che si forma, migrando per azione dell'acido nel nucleo, determina il passaggio in questo dei due doppi legami carbonilici e quindi la sua trasformazione nello stabile nucleo aromatico. Come si vede, mancano i termini intermedi della reazione, che perciò indichiamo con il primo e l'ultimo:

```
         CH3                          CH3
         |                            |
         CH                           C
       /    \                       //  \
   H2C        CO                 HC       C—OH
    |         |         -->       |       ||
   H2C        CO                 HC       C—OH
       \    /                       \\  /
         CH                           C
         |                            |
 H3C—C—OH—CH3                 H3C—CH—CH3
```

TRASFORMAZIONE DEL DICHETOCINEOLO IN BUCCOCANFORA.

Si raggiunge questo risultato con lo stesso processo con il quale dal chetocineolo si è passati al tetraidrocarvone, (l. c. Nota III) cioè sostituendo l'atomo di ossigeno del ponte con due atomi di bromo, per mezzo dell'acido bromidrico, e riducendo poi con zinco e alcool.

Si scioglie a caldo nel benzolo il dichetocineolo cristallizzato e, con l'aggiunta di solfato di rame anidro, si sottrae la maggior parte dell'acqua di cristallizzazione che il composto organico abbandona a quella temperatura. Indi, lasciata raffreddare la soluzione decantata in una boccetta a chiusura ermetica, si satura con acido bromidrico gassoso. La soluzione gialla si decolora e si forma un precipitato di bei cristalli prismatici, incolori, trasparenti, riuniti in gruppi raggiati, costituiti da un composto d'addizione del dichetone e d'acido bromidrico. Esso è facilmente decomponibile nei suoi elementi per mezzo dell'acqua; ma lasciato nella soluzione benzenica, carica dell'idracido, al riparo della umidità, non accenna ad alterarsi. Per far procedere la reazione nel

([10]) *Cusmano* e *Cattini*, l. c.

senso desiderato, si riscalda alla temperatura di 40-50°: si ha subito una trasformazione con imbrunimento del liquido e separazione d'acqua. Si lava allora con carbonato sodico diluito; si concentra il solvente e senz'altro si tratta il residuo con zinco e alcool e quando si constata che nella sostanza non v'è più bromo, si passa al vapor d'acqua e nelle prime porzioni del distillato si raccoglie della buccocanfora, che si riconosce con le sue proprietà.

Pisa. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1924.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le evviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° tra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Boll. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Gazz. chim. Ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. $^0/_0$: C 71.42 H 4,77 N 20.00;

pe $C_{25}H_{20}ON_8$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

lyst . . . . – The Analyst.
. . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
n. fals. . . . . – Annales des falsifications.
h. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
h. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
i accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
i soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
. . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
chem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
l. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
l. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societătei de chimie din Romania.
em. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
em. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
em. Ztg. . . . . – Chemiker-Zeitung.
mie & industrie . . . . – Chimie & Industrie.
pt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
ktrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
zz. chim. ital. . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
rn. chim. ind. applicata . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
lvetica chim. Acta . . . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
Am. Chem. Soc. . . . . – Journal of the American Chemical Society.
Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
Soc. Chem. Ind. . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
lloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
natsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
n. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
arm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
arm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
dium . . . . – Radium.
c. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
ev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
end. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
az. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
anorg. allgem. Chem. . . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LV. MARZO 1925 Fasc. III.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Clusa R. — Su alcune sostanze analoghe alla grafite. (2-III-925).

Costa D. — Sul potere assorbente delle nitrocellulose per i gas. (12-III-925).

Fernandes L. — Sulla valenza di coordinazione di due gruppi ossidrili in posizione orto. - I. Complessi della pirocatechina e del pirogallolo con gli acidi del gruppo del molibdeno. (11-III-925).

Rastelli G. — Sopra un nuovo metodo per determinazione dei pesi molecolari. (9-III-925).

Rastelli G. e Mingozzi A. — Sulla costituzione dell'aldeide pirtolica. (9-III-925).

ODDO Giuseppe. — La mia classificazione periodica degli elementi e la costituzione elettrica degli atomi e della valenza.

I.

1. Quattro anni addietro pubblicai (¹) una nuova classificazione periodica degli elementi fondata, oltre che sui due noti criteri direttivi della classificazione di Mendelejeff della disposizione degli elementi per ordine crescente di peso atomico e della distinzione in periodi e gruppi, secondo le analogie fisiche e chimiche, anche su quello della distinzione tra metalloidi e metalli, con gli elementi zerovalenti posti in mezzo a dividerli. Mostrai come, così facendo, ne risulta grande vantaggio dal punto di vista didattico; spariscono tutti gli artifizi che si riscontrano nella classificazione di Mendelejeff, dovuti principalmente alla divisione che egli fece dei suoi grandi periodi in due parti, esaltando molto il fenomeno della doppia periodicità che si riscontra in essi; e con la visione obbiettiva dei fatti nuove verità vengono in luce sulle relazioni che esistono tra i diversi elementi nelle proprietà fisiche e chimiche, studiandoli per gruppi, periodi ed anche per zone.

2. Poichè il nuovo ordinamento da me dato agli elementi non ne altera la successione secondo l'ordine crescente di peso atomico, alla mia classificazione si poteva applicare senz'altro l'importante relazione tra gli spettri d'alta frequenza o spettri dei raggi Röntgen ed il posto occupato da ciascun elemento nella classificazione di Mendelejeff, o *numero atomico* N, scoperta da Moseley (²), che fece definire la questione delle note due anomalie di posizione che quella classificazione presentava del tellurio rispetto all'iodio e dell'argon rispetto al potassio, e stabilire la successione Fe, Co, Ni, il numero dei metalli delle terre rare ed il numero totale degli elementi.

3. Com'è noto, questa scoperta acquistò nuova grande importanza con la teoria della struttura elettrica o planetaria degli atomi di Rutherford e Bohr, che richiama oggi l'attenzione di fisici e chimici, per la quale, *il numero atomico indica la grandezza della carica del*

(¹) Questa Gazzetta, **50**, II, 213 (1920). (²) Phil. Mag., [6], **26**, 1024 (1913) e **27**, 703 (1924).

nucleo centrale positivo dei diversi atomi, prendendo quello di H = 1 *(protone)*; e quindi anche *il numero degli elettroni (negativi) che si trovano intorno ad esso,* essendo gli atomi elettricamente neutri.

La classificazione naturale degli elementi è risorta perciò inaspettatamente a vita nuova, e forma come la base fondamentale di ricerche e speculazioni sulla *struttura fina* degli atomi, delle quali non si possono prevedere i confini.

Da ciò la necessità maggiore che sia liberata di tutto quanto vi era di posticcio e d'arbitrario nella disposizione che ne aveva dato Mendelejeff.

A questo compito sodisfa, io credo, completamente la classificazione da me proposta, senza far perdere o menomare alcuno dei pregi di cui quella notoriamente è dotata.

4. Ho voluto perciò ora anzitutto introdurvi il numero atomico N, affinchè ciascuno possa attingere da essa tutte le nozioni di cui ha bisogno per le sue ricerche ed i suoi studi.

Nel fare questo ho apportato alla tavola pubblicata precedentemente le seguenti poche modificazioni:

a) Ho annoverato il boro tra i metalli, e l'antimonio tra i metalloidi, elementi tutti e due di transizione, tenendo conto specialmente del comportamento della somma della valenza negativa e positiva, che per il primo non è uguale a 8, come in tutti i metalli, mentre nel secondo lo è, come avviene costantemente con i metalloidi, e mostrerò più avanti.

b) Con la guida del numero atomico ho potuto assegnare a ciascuno dei 14 metalli delle terre rare il proprio posto, lasciandoli distribuiti anche ora tra la fine del periodo VI ed il principio del VII indicati prima. Ho voluto però mettere bene in evidenza che nel fatto questi due periodi ne costituiscono uno solo dimezzato, che tra N = 58 Ce e N = 73 Ta porta intercalati quei 14 elementi delle terre rare, e ne ho costituito un periodo solo, il VI, che va da N = 51 Sb a N = 85, elemento non conosciuto. Si evita così la possibilità di fare incorrere in equivoci nella previsione delle lacune ancora esistenti e nella questione della struttura intima degli atomi, di cui ci occuperemo appresso.

Il periodo VII incomincia, con le tre emanazioni e resta costituito dai pochi ultimi elementi che seguono.

c) La modificazione più importante che vi ho ora introdotto è quella della classificazione degli elementi radioattivi. Nella tavola che ho pubblicato prima io aveva disposto tutti gli elementi delle tre serie radioattive per ordine di filiazione, lasciando impregiudicata la quistione

della isotopia, che allora era alquanto prematura. Le ulteriori ricerche sugli isotopi radioattivi, la scoperta inattesa fatta da J. J. Thomson ed estesa da Aston ([3]) degli isotopi anche negli elementi non radioattivi conducono ad uscire da questa riserva; ed ho accettato la regola, o legge che si voglia dire, intravista da Russel ([4]) e Soddy ([5]) e precisata da Fajans ([6]) intorno alla posizione che pigliano gli elementi radioattivi nella classificazione periodica, che cioè *ciascun raggio α espulso da un elemento radioattivo determina nel nuovo elemento che si forma con peso atomico minore di 4 unità un cambiamento di due posti verso sinistra nella tavola periodica* (essendo in media 2 la differenza tra i pesi atomici successivi in tutta la classificazione); e *ciascun raggio β espulso vi determina il cambiamento d'un posto verso destra.*

Chimicamente giustificano questa legge finora i fatti che non si è riusciti a separare, perchè isotopi, il torio 232 dall'ionio p. a. 230, pur appartenendo a serie radioattive diverse; il radio 226 dal mesotorio 228; il piombo 207,2 dal radio D e qualche altro.

Adottandola con la classsificazione di Mendelejeff, per la grave ristrettezza di spazio che ivi si trova, si è costretti a riportare a parte tutti gli elementi radioattivi, eccetto di solito uno, il più importante, per ciascun numero atomico.

Così facendo, una buona disposizione che mette chiaramente in vista quali termini risultano isotopi sia in una sola serie radioattiva, che in tutte e tre (radio, attinio e torio) prese assieme è quella che vi ho dato nella Tav. I, che riporto per gli opportuni confronti.

Con la mia classificazione invece siamo in grado di trovar posto facilmente per tutti gl'isotopi, col vantaggio di dar subito in unica tavola l'aspetto concreto dell'andamento generale della classificazione e mostrare nello stesso tempo l'identità dell'ordine di filiazione nelle tre serie radioattive, ed il maggior numero d'isotopi che si riscontra alla fine della serie del radio.

Risulta così pure evidente che, eccettuate le tre emanazioni, tutti gli elementi radioattivi, dai progenitori a quelli dei depositi radioattivi, sono metalli, conformemente al carattere che ciascuno presenta; che tra i metalli va assegnato il posto all'elemento ignoto N = 85; e che con Sb, Te e I del periodo VI finiscono i metalloidi. Ne daremo la conferma in seguito.

([3]) Phil. Mag., [6], 38, 707 (1919); 39, 611 e 40. 628 (1920); 42. 140 e 436 (1921), Isotopes, London 1922. ([4]) Chem. News, 107, 49 (1913). ([5]) Ibidem, 107, 97 (1913); Iahrb. Radioactivität, 10. 188 (1913). ([6]) Z. phys. Ch., 14. 131 e 136 (1913); Ber.. 46, 188 (1913).

Periodo e serie												
Gruppo	VI b					VII a						
	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI
Elemento rappresentante nel gruppo	Tl 204	Pb 207.2	Bi 209.3	Te 127.5	Y 126.9	Xe 130.2	Cs 132,8	Ba 137,4	La 139	Zr 90.6	Ta 181.5	W 184
	ThC'' 208	ThΩ Pb 208										
		ThB 212	ThC 212	ThC' 212								
				ThA 216								
	Ac C'' 206	AcΩ Pb 206				Em.Th 220						
		AcB 210	AcC 210	AcC' 210				ThX 224				
				AcA 214				MsTh$_1$ 228	MsTh$_2$ 228	RdTh 228		
		RaΩ Pb 206				EmAc 218				Th 232		
	RaC'' 210	RaD 210	RaE 210	RaF = Po 210				AcX 222				
		RaB 214	RaC 214	RaC 214					Ac 226	RdAc 226.6		
				RaA 218						UY 230	Pr Ac 230	
						EmRa 222						
								Ra 226				
										Io 230		
										UX$_1$ 234	UX$_2$ 234	U II 234
												U I 238
Numero atomico	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92

TAV. I.

5. La Tav. II riproduce la mia classificazione con le modificazioni sudette.

DDD

M E T

GRUPPI / PERIODI	IV	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
I							
II							
III	6 C 12						
IV	14 Si 28,	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,5			
V		48 Cd 112.4	49 In 114,8	50 Sn 118,7			
		66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7			
VI		80 Hg 200.6	81 Tl 204,4 ThC'' (208) AcC'' (206) RaC'' (210)	82 Pb 207,2 ThD (208) ThB (212) AcD (206) AcB (210) RaG (206) RaD (210) RaB (214)	83 Bi 209,0 ThC (212) AcC (210) RaE (210) RaC (214)	84 ThC' (212) ThA (216) AcC' (210) AcA (214) RaF-Po (210) RaC' (214) RaA (218)	85 —
VII							
VALENZA negativa	4						
VALENZA positiva	(2)	1. 2.	1. 2. 3.	2. 4.	1. 3. (5).		

Questa classificazione risulta perciò costituita da 7 periodi, ciascuno dei quali contiene il seguente numero di elementi:

Periodo	Metalloidi	Zerovalenti	Metalli	Tot. elementi
I	—	—	1	1
II	—	1	3	4
III	4	1	3	8
IV	4	1	14	19
V	3	1	14	18
VI	3	1	31	35
VII	—	1	6	7
Totale...	14	6	72	92

Farò notare fin da ora che vi sono tanti periodi quanti sono gli elementi zerovalenti conosciuti (sei) più l'idrogeno che resta a sè a formare il I periodo.

I metalloidi restano distribuiti in quattro gruppi; e i metalli in 17 e separati dai precedenti dal gruppo degli elementi zerovalenti, come le due elettricità opposte dalle due parti d'un isolatore; e con intensità d'affinità opposta degradante con la distanza da esso, come mostra subito il fatto che a sinistra del gruppo dei zerovalenti trovansi gli alogeni, che sono i metalloidi più elettronegativi, ed a destra i metalli alcalini, che sono gli elementi più elettropositivi.

Le poche lacune ancora da colmare si trovano tutte nel campo dei metalli, e cioè N = 43 e 75 nel gruppo VII o del manganese, 61 tra i metalli delle terre rare, 87 nel gruppo dei metalli alcalini, sotto il cesio, e 85 all'estremità del periodo VI.

Ho lasciato chiusi tra due linee punteggiate i 14 metalli delle terre rare che non obbediscono alla periodicità *(zona stagnante)*; e segnato per mezzo d'una linea divisoria più grossa, posta tra i gruppi X e XI il posto in cui incomincia ciò che Mendelejeff ritenne doppia periodicità tra i metalli, accennata sopra. Pertanto i gruppi X + A (con A = I, II, III, ecc.) ripetono qualcuna delle proprietà dei gruppi dei metalli da 1 a X, senza perciò volere vedere per es. in Cu, Ag e Au un sottogruppo dei metalli alcalini, come ci costringe a farlo Mendelejeff nella sua classificazione, con errore troppo evidente.

6. Uno dei pregi di questa nuova classificazione è la facilità con la quale si presta ad essere come plasmata per mettere in vista le relazioni esistenti tra tutti gli elementi ed in tutte le direzioni; e ciò fa contrasto con la rigidità della classificazione di Mendelejeff.

Difatti, con l'aiuto sicuro che ci viene dal numero atomico, essa ci permette di vedere facilmente tra quali gruppi di metalli e metalloidi si possono riscontrare delle analogie, dentro certi limiti. Basterà perciò disporre alla estremità metallica di ogni periodo tutti i metalloidi del periodo successivo, per ordine crescente di numero atomico: le analogie dei metalloidi debbono sussistere con i metalli dei gruppi ai quali vengono a sovrapporsi. Così p. es. scrivendo:

	III	IV	V	VI	VII	VIII
II	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
III	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
IV	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	etc.

si rende evidente che C e Si, sebbene metalloidi, debbono presentare analogie di valenza ed altro col Ti e gli altri due metalli del gruppo IV (Zr, Th) ai quali vengono a sovrapporsi; e N e P, O e S, F e Cl rispettivamente con i metalli V, Cr e Mn dei gruppi V, VI, VII; senza perciò cadere nell'assurdo commesso da Mendelejeff di fare del manganese il primo termine d'un sottogruppo degli alogeni ([7]); e di Cr, Mo, W un sottogruppo di O e S. Ripetendo altrettanto all'estremità dei periodi IV e V si rende allo stesso modo evidente che As e Sb debbono presentare delle analogie con Bi; Se e Te con Po; e Br e I con l'elemento ignoto N = 85. Difatti così operando veniamo a ricostruire tutti i periodi di Mendelejeff, ma con i grandi periodi nella forma originaria, cioè non dimezzati.

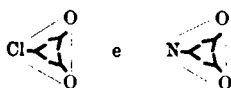
7. Fatti importanti si ricavano intorno alla valenza, che valgono a far definire incertezze e contradizioni che corrono ancora oggi, e forse più che mai, intorno ad essa. Completando quanto ne scrissi nella

(7) Il manganese resta sempre un metallo pesante dotato di carica positiva, anche quando dà l'ione complesso MnO_4 negativo. In questo il carattere negativo dipende dal fatto che la debole carica positiva di Mn viene superata dall'accumulo di carica negativa dato dai 4 atomi d'ossigeno. La medesima osservazione è da ripetere per tutti i ioni complessi dati dai così detti acidi metallici. Avviene cioè in chimica inorganica quanto è molto noto in chimica organica coi radicali; p. es. l'ammoniaca NH_3 è una base debole, l'anilina $H_2NC_6H_5$ è una base più debole perchè il radicale fenile C_6H_5 ha carattere negativo, la difenilammina $HN(C_6H_5)_2$ è una base ancora più debole, i cui sali s'idrolizzano molto facilmente, e la trifenilammina $N(C_6H_5)_3$ non dà affatto sali.

prima Memoria, nel campo dei metalloidi la valenza negativa, che è quella che più li caratterizza e che esplicano a preferenza rispetto all'idrogeno ed ai metalli, è *costante* nei singoli gruppi, e cresce da 1 a 4 dal I al IV gruppo; e la valenza positiva, che manifestano rispetto ad altri metalloidi più elettronegativi p. es. S, P, As rispetto a Cl, è *variabile* nel medesimo elemento; ma con l'alternarsi dei gruppi si mantiene o sempre dispari o sempre pari, meno le tre eccezioni ClO_2, NO_2 e NO, di cui le prime due giustificabili ([8]), raggiungendo il valore massimo 7 nel gruppo I e decrescendo di un'unità successivamente negli altri.

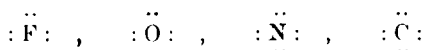
Nel campo dei metalli la valenza positiva — la sola che sicuramente possiedono — presa nel valore massimo cresce gradatamente da 1 a 8 dal I all'VIII gruppo; scende di salto a 4 nel gruppo successivo IX, resta 4 nel X, poi discendendo gradatamente di 1 diventa 3 nel gruppo XI e 2 nel XII; ma da qui ritorna di nuovo a salire di 1, diventando 3, 4 e 5 rispettivamente nei gruppi successivi XIII, XIV, e XV. Questo comportamento corrisponde del tutto ai fatti, ed è assolutamente diverso da quello indicato, con eccessiva generalizzazione, da Mendelejeff, che cioè per tutti gli elementi la valenza massima rispetto all'ossigeno cresce da 1 a 8 dal I all'VIII gruppo della sua classificazione. E' bene rammentare inoltre che nei primi tre gruppi della mia classificazione la valenza resta assolutamente costante; diventa variabile in tutti i gruppi successivi e per tutti gli elementi, eccettuati Ag e Zn; ed è molto variabile nei gruppi intermedi VI, VII e VIII tanto per ordine dispari che per ordine pari nel medesimo elemento.

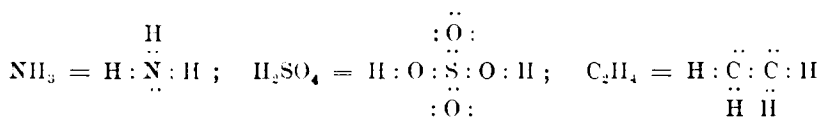
Feci già osservare nella prima memoria, ed ho anche accennato avanti, che soltanto pei metalloidi, ed in tutto il loro campo, ha valore la regola che la somma della valenza negativa e di quella positiva è uguale a 8. Ciò non avviene per nessun metallo. Invece Abegg e Bodländer ([9]) avevano dato a questa regola carattere d'indole generale per tutti gli elementi, indicando le due valenze opposte con le espressioni di valenza principale e contravalenza.

([8]) Ne diedi la giustificazione nella Memoria I, pag. 229, nota, ammettendo per questi due composti le seguenti formule:

per cui il cloro e l'azoto risultano trivalenti.

([9]) Z. anorg. Ch., **20**. 453 (1899); e **39**, 336, 344 (1904).

La classificazione di Mendelejeff, col miscuglio in cui vi si trovano assieme metalloidi e metalli, non solo ha perpetuato questo errore, ma dal 1916 in poi ne ha fatto aumentare notevolmente la portata con la ipotesi così detta degli « octet » di Lewis ([10]) e Langmuir ([11]) secondo la quale ciascun elemento, eccetto l'idrogeno, ha attorno al suo atomo o tende a completare un insieme di otto elettroni disposti a due a due attorno al vertice d'un tetraedro, o singolarmente di un cubo, brevemente così rappresentati :

$$:\ddot{\underset{..}{F}}: \;,\quad :\ddot{\underset{..}{O}}: \;,\quad :\ddot{\underset{..}{N}}: \;,\quad :\ddot{\underset{..}{C}}:$$

per cui hanno proposto delle formole come queste:

$$NH_3 = H:\overset{H}{\underset{..}{\ddot{N}}}:H \;;\quad H_2SO_4 = H:O:\overset{:\ddot{O}:}{\underset{:\underset{..}{O}:}{\ddot{\underset{..}{S}}}}:O:H \;;\quad C_2H_4 = H:\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}:\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}:H$$

La suggestione subita dai due chimici sudetti e da quanti li hanno seguiti nelle loro speculazioni, quantunque alcune ingegnose, nel ritenere valida la regola di Abegg e Bodländer per tutti gli elementi è stata tale da non accorgersi che i pochi esempi di formole che hanno potuto riportare sono esclusivamente di composti tra metalloidi, i soli nei quali la sudetta regola dell'otto ha valore, come abbiamo visto.

Questa ipotesi degli « octet » venne esaminata nella conferenza di chimici e fisici tenuta a Cambridge in luglio 1923, presieduta da I. I. Thomson, intorno alla teoria elettronica della valenza e giudicata non del tutto attendibile ([12]), come si sarebbe potuto prevedere.

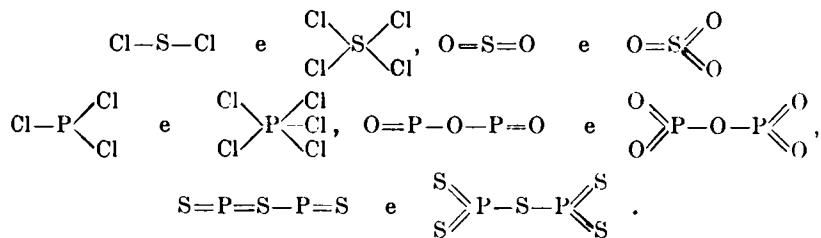
8. La legge delle distanze che indica quale di due metalloidi nelle combinazioni tra loro acquista valenza variabile, indicata a § 16, comma 4 della Memoria I (p. 227) conviene enunciarla nel modo seguente, che credo valga meglio a fissare le mutevoli e spesso inesatte vedute sulle cariche elettriche reciproche degli elementi nei vari composti, che con troppa fretta si pubblicano oggi :

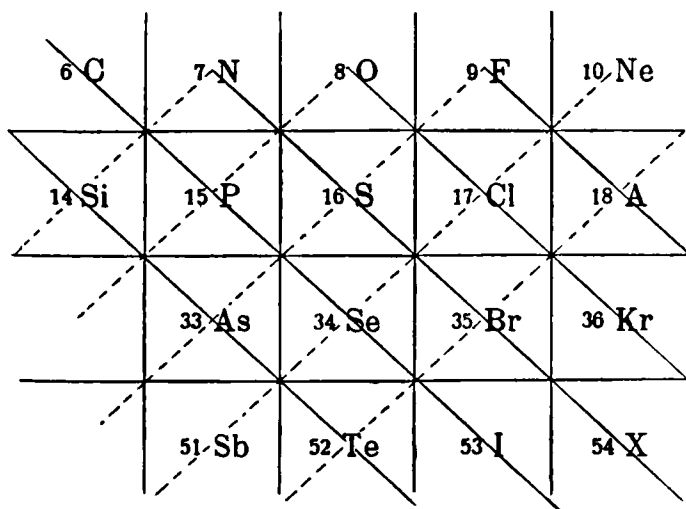
([10]) J. Am. Chem. Soc., 38. 762 (1916). ([11]) Ibidem 41, 868 e 1543 (1919). Vedasi anche *Kossel*. Ann. der Phys., 49. 245 (1916) ([12]) Gli atti della conferenza sono pubblicati nelle Trans. Farad. Soc. di quell'anno e raccolti in unico volumetto: « The electronic Theory of Valency. Aberdeen, the University Press, 1923.

I. — *Nei composti tra due metalloidi presenta valenza variabile l'elemento più elettropositivo, cioè,* praticamente, *quello che più si allontana dal neon* (o ciò che è lo stesso dall'elio), computando la distanza in linea orizzontale (periodi) e verticale (gruppi), o l'una e l'altra assieme. Si ha difatti:

$$Cl-S-Cl \quad e \quad {Cl \atop Cl}\!>\!S\!<\!{Cl \atop Cl}, \quad O=S=O \quad e \quad O=S\!\lessgtr\!{O \atop O}$$

$$Cl-P\!<\!{Cl \atop Cl} \quad e \quad {Cl \atop Cl}\!>\!P\!\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}}\!-Cl, \quad O=P-O-P=O \quad e \quad {O \atop O}\!\gtrless\!P-O-P\!\lessgtr\!{O \atop O},$$

$$S=P=S-P=S \quad e \quad {S \atop S}\!\gtrless\!P-S-P\!\lessgtr\!{S \atop S}.$$

A questa legge aggiungo ora la seguente, pure inerente alle distanze:

II. — *I metalloidi equidistanti dal neon sono equipotenziali o quasi.* Difatti risultando equidistanti gli elementi che si trovano lungo la mede-

TAV. III.

sima linea obbliqua piena del *reticolo* della Tav. III, (differenza nei numeri atomici di 9 o 19), si osserva che essi per lo più non si combinano tra loro (così avviene con N e Br, C e P, Se e I, Si e As, Si e Te, As e

Te); o nel combinarsi non cambiano valenza (da S e Br si ha soltanto S_2Br_2, mentre si conoscono S_2Cl_2 e SCl_4, $TeBr_2$ e $TeBr_4$; e da P e I si formano PI_3 e I_2P-PI_2, mentre son noti PF_5, PCl_5 e PBr_5); o non rispettano la valenza comune o salina (C e Se danno C_5Se e C_4Se oltre CSe_2, che si conosce solo in soluzione; e P con Se dà P_4Se, P_2Se, P_4Se_3 oltre P_2Se_3 e P_2Se_5); ovvero anche se cambiano la valenza danno composti instabili, esplosivi, come sono Cl_2O, Cl_2O_4 e Cl_2O_7, e N_4S_4, N_2S_5, i soli casi conosciuti.

L'equipotenzialità di P e I viene dimostrata elegantemente dal fatto che per idrolisi dà assieme PH_3 e HI, donde la formazione di PH_4I; mentre As_2I_4 dà As e AsI_3.

Questo fenomeno dell'equidistanza riesce più evidente facendo il confronto con gli elementi che si trovano sulla medesima linea punteggiata (differenza nei numeri atomici 7 o 17) che possiamo dire *sinistrorsi*, indicando con *destrorsi* i primi, dalla direzione delle linee dall'alto in basso: tutti questi metalloidi hanno una grande affinità di combinazione, e secondo le valenze normali sopraindicate; basti rammentare la grande affinità dell'ossigeno per il fosforo, del fluoro per lo zolfo e di questo per l'arsenico.

L'ossigeno risulta pertanto dotato sempre di potere negativo nei composti binari rispetto a tutti gli altri elementi e quindi di valenza sempre costante ([13]). Dovrebbe avere valenza positiva, variabile, soltanto rispetto al fluoro, ma con esso non dà composti e forse per questo. Al suo carattere costantemente negativo si può attribuire la sua grande importanza nell'economia naturale.

9. Nulla di simile risulta nei composti tra due metalli. La valenza presentata dai metalli nelle combinazioni saline coi metalloidi o loro acidi ossigenati raramente trova riscontro in quelle tra metalli: su 150 composti tra due metalli riportati da Tammann nel suo Lehrbuch der Metallographie, III Aufl. (1923), soltanto in circa 35 (p. 263); e tra questi 11 con l'antimonio, che abbiamo ascritto ai metalloidi, giustificando così anche il posto che gli abbiamo assegnato. Per tutti gli altri composti risultano formole che possono fare attribuire variabilità di valenze ora ad uno dei due elementi componenti, ora all'altro, più

([13]) Acquista potere positivo, e quindi la tetravalenza, quando è unito ad altri atomi di carica positiva, che gliela trasmettono come nei sali di ossonio, nell'acqua ossigenata $O{=}O\langle^{H}_{H}$ (*B. Oddo* e *R. Binaghi*, G. **51**, II, 347, 1921), nelle catene di molecole d'acqua di cristallizzazione —O——O——O— ecc. (ciascun O legato a due H: H H H H H H)

spesso non si sa a quale dei due. Per es. tra Na e Hg conl'analisi termica sono stati segnalati i seguenti composti $NaHg$, $NaHg_2$, $NaHg_4$ nei quali si potrebbe attribuire la variabilità di valenza a Na; ma sono stati segnalati pure Na_3Hg, Na_3Hg_2 e Na_5Hg_2 nei quali si potrebbe dare il giudizio opposto, e inoltre ancora $Na_{12}Hg_{13}$. Tra potassio e mercurio invece risultano KHg, KHg_2, KHg_9, K_2Hg, K_3Hg_9. Inoltre i mezzi d'indagine efficaci nel campo dei metalloidi non hanno valore nei composti tra metalli, nè altri se ne conoscono.

Malgrado queste difficoltà molta luce viene pure sulle combinazioni binarie tra metalli pigliando a guida questa mia classificazione.

Io ho voluto disporre i 150 composti sudetti tra due metalli riportati da Tammann nelle Tav. 25 a 30, p. 256-262 del suo trattato inscrivendo nella casella di ciascun metallo tutti i composti che fornisce con gli altri per ordine dei miei gruppi, riportandoli, per economia di spazio, anzichè con le formole, con i rapporti atomici di combinazione, mettendo primo il numero del metallo della casella. Per es. nella casella N = 11 del sodio ho indicato nel seguente modo tutti i composti sudetti che dà col mercurio: Hg— 1 : 1 : 2 : 4 ; 3 : 1 : 2 ; 5 : 2 e 12 : 13. Così facendo ne risulta la seguente tavola divisa in due parti, dei primi sette gruppi della mia classificazione (sezione A) e di quelli dei sette gruppi successivi più il bismuto otto (sezione B).

Con questa disposizione emerge per la prima volta che tra i metalli della sez. A i composti che sono stati trovati sono pochissimi, in tutto 8, e li ho tenuti separati con una linea, e cioè Na_2K, Mg_4Ca_3, Mg_4Al_3, $MgCe$, $MgCe_4$. Mg_3Ce e Mg_9Ce e $CaAl_3$; e di questi quattro dovuti a Ce e Mg, Tutti gli altri numerosi composti risultano o tra metalli della sez. A con quelli della sez. B, ovvero tra metalli della sezione B tra loro, ed in quest'ultimo caso anche se appartenenti a gruppi attigui e nello stesso periodo, come in Cu_2Zn_3, $AgCd$ e $AgCd_3$, o molto vicini, che sono numerosi; mai dello stesso gruppo, mentre invece ciò avviene tra i pochi composti della sez. A.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
II	3 Li Cd 1:1:2 Hg 1:1:2:3 ; 3:1 Sn 2:5 ; 3:2 ; 4:1	4 Be Cu 1:2 ; 3:1 Fe 2:1	5 B Fe 2:5 — Ni 1:1:2 ; 2:2:3				
III	11 Na K 2:1 — Au 1:2 Zn 1:12 — Cd 1:2:5 — Hg 1:1:2:4 ; 3:1:2 ; 5:2 ; 12:13 Tl 1:1 ; 2:1 (?) ; 5:1 (?) Sn 1:1:2 ; 2:1 ; 4:1:3 — Pb 1:1 ; 2:1:5 ; 4:1 Bi 1:1 ; 2:1	12 Mg Ca 4:3 Al 4:3 — Ce 1:1;4 : 3:1 ; 9:1 — Ni 1;2 ; 2:1 Cu 1;2 ; 2;1 — Ag 1;1 ; 3:1 — Au 1:1 : 2:1 ; 3;1 ; 5;2 Zn 1;2 — Cd 1:1 Tl 2;1 ; 3;2 ; 8:3 Sn 2:1 ; — Pb 2;1 Bi 3;2	13 Al v. 20 Ca — Ce 1:1;2;3 ; 2;1 ; 4:1 Cr 1:3 — Mn 1:3 (?) ; 3:1 (?) — Fe 3:1 — Co 1:1 ; 5;2 ; 13;3 — Ni 1:1 ; 2;1 ; 3;1 Cu 1:1;3 ; 2;1 — Ag 1:2;3 — Au 1;1;2:4 ; 2:1:5 Zn 2;3				
IV	19 K v. 11 Na — Zn 1:12 (?) — Cd 1:7:11 — Hg 1:1:2:9 ; 2:9 : 3:9 Tl 1:1 ; 2:1 (?) Sn 1:1 (?):4 ; 2:1 (?) — Pb 1:2:4 (?) ; 2:1 Bi 1:2 ; 3:1:2 ; 9:7 (?)	20 Ca v. 12 Mg — Al 1;3 — Cu 1:4 ; 4:1 (?) — Ag 1;1;2;3:4 ; 2;1 (?) Zn 1;1 (?):4;10 : 2;3 ; 4,1 — Cd 1:1;3 ; 3:2 Tl 1:1:2:3 Sn 1:2 ; Pb 1:1:2 ; 2:1	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr v. 13 Al —	25 Mn v. 13 Al — Ag 1:2 — Au 1:1 (?) Sn 1:1 (?) ; 2:1 ; 4:1
V	37 Rb Hg 1:6	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 —
VI	55 Cs Hg 1:1 (?):2:4:6:10 ; 2:1 (?)	56 Ba	57 La	58 Ce v. 12 Mg, 13 Al Fe 1;2 ; 2:5 Cu 1;1:2:4;6 Zn 1;1;2 Sn 1;2 ; 2;1;3 — Pb 1;3 Bi 1:1:2 ; 3:1 ; 3:4	73 Ta	74 W Fe 1:2	75 —

	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
IV	**26 Fe** v. 4 Be, 5 B, 13 Al, 58 Ce, 74 W — Co 4:3 (?) Ni 1:2 (?) Zn 1:3:7	**27 Co** v. 13 Al — v. 26 Fe Zn 1:4 Sn 1:1 : 2:1	**28 Ni** v. 5 B, 12 Mg, 13 Al — v. 26 Fe Zn 1:1 (?):3 — Cd 1:1 Sn 3:1:2 ; 4:1 Bi 1:1:3	**29 Cu** v. 12 Mg, 20 Ca, 13 Al, 58 Ce — Zn 2:3 — Cd 2:1:3 — Hg 1:1 Sn 3:1	**30 Zn** v. 11 Na, 19 K 12 Mg, 20 Ca 13 Al, 58 Ce — v. 26 Fe, 27 Co ; 28 Ni 29 Cu, 48 Ag, 79 Au	**31 Ga**	**32 Ge**	
V	**44 Bd**	**45 Ru**	**46 Pd** Pb 1:1:2 : 2:1 ; 3:1 : 4:3 (?)	**47 Ag** v. 12 Mg, 20 Ca, 13 Al, 25 Mn — v. 78 Pt Zn 1:1 ; 2:3:5 ; 3:2 — Cd 1:1:3:4 (?) : 2:3 — Hg 3:4 (?) Sn 3:1	**48 Cd** v. 3 Li, 11 Na, 19 K 12 Mg, 20 Ca — v. 28 Ni 29 Cu, 47 Ag, 79 Au Su 1:4 (?)	**49 In**	**50 Sn** v. 3 Li, 11 Na, 19 K 12 Mg, 20 aC, 58 Ce, 25 Mu — v. 27 CO, 28 Ni, 78 Pt 29 Cu, 47 Ag, 79 Au 48 Cd, 80 Hg Pb 3:1 (?) Bi 1:2 (?)	
VI	**76 Os**	**77 Ir**	**78 Pt** Ag 1:2 Tl 1:1 Sn 1:1 : 2:3 ; 3:1:8 — Pb 1:1	**79 Au** v. 11 Na, 12 Mg, 13 Al, 25 Mn — Zn 1:1:8 ; 3:5 — Cd 1:3; 4:3 — Hg 2:3 ; 3:1 Su 1:1:2:4 — Pb 1:2 ; 2:1	**80 Hg** v. 3 Li, 11 Na, 19 K, 37 Rb, 55 Cs — v. 29 Cu, 47 Ag, 79 Au Tl 5:2 Sn 3:1 (?)	**81 Tl** v. 11Na, 19K 12 Mg 78 Pt 80 Hg Pb 2:1 (?) Bi 3:1 (?):5	**82 Pb** v. 11 Na, 19 K 12 Mg, 20 Ca 58 Ce — v. 46 Pd, 78 Pt 81 Tl, 50 Sn Bi 1:1 (?)	**83 Bi** v. 11Na, 19K 12 Mg, 58 Ce 28 Ni 81 Tl 50Sn—82Pb

10. Relazione ugualmente semplice risulta per il comportamento dell'idrogeno coi metalli. Con quelli dei primi tre gruppi alcalini, alcalino terrosi e metalli delle terre rare più elettropositivi dà composti alquanto paragonabili ai sali: masse bianche, che si possono cristallizzare per sublimazione in atmosfera d'idrogeno, di composizione corrispondente alla valenza ordinaria, come per es. KH, CaH_2, LaH_3: la combinazione avviene molto facilmente coi metalli alcalino terrosi e col litio ed i composti sono più stabili, molto lentamente con Na e K ed i composti si dissociano riscaldandoli a 400-450°; i composti si idrolizzano rapidamente con eliminazione del doppio dell'idrogeno che contengono; ed in essi l'idrogeno vi si mostra carico d'elettricità negativa, perchè elettrolizzandoli allo stato fuso si sviluppa all'anodo, ed al catodo va il metallo. Coi metalli dei gruppi V a X ed inoltre col rame soltanto del gruppo XI l'idrogeno dà invece delle vere leghe, di aspetto e comportamento metallico, di composizione variabile con le condizioni di temperatura e pressione nelle quali si preparano. Con quelli che vanno dal gruppo XI (eccettuato Cu sudetto) in poi l'idrogeno non dà alcun fenomeno apprezzabile o molto limitatamente viene occluso nei processi elettrolitici; finchè finalmente avvicinandosi il carattere metalloidico dà composti volatili, come avviene con Bo, Sn, Bi.

II.

11. Un'interpretazione razionale ed univoca di tutti questi fatti e di altri ancora si trova ammettendo per gli atomi la struttura elettrica indicata da Rutherford nel 1911 ([14]), secondo la quale ciascun atomo risulta costituito d'un nucleo centrale, di piccole dimensioni, dotato di carica positiva, circondato da elettroni di carica totale uguale ed opposta. A § 3 dicemmo come pigliando uguale a 1 la grandezza della carica del nucleo dell'idrogeno (protone), quella del nucleo degli altri atomi ed il numero degli elettroni che lo circondano corrisponde al numero atomico.

Dopo il notevole successo ottenuto da Bohr ([15]), completando questa ipotesi con la nozione dei quanta d'energia, d'aver trovato una formola dalla quale si deducono tutte le linee dello spettro dell'idrogeno e quelle dell'elio; e da Sommerfeld ([16]) che, avvalendosi anche delle

([14]) Bhil. Mag. [6], 21. 669 (1911). ([15]) Phil. Mag. [6], 26, 1 e 476 (1913).
([16]) Mun. Ber. 459 (1915); Ann. Phys. 50, 125 (1916).

nozioni sulla relatività, riuscì a prevedere altre linee per l'idrogeno che furono poi scoperte, si è cercato una guida nella classificazione periodica degli elementi per conoscere in qual modo siano distribuiti gli elettroni di tutti gli altri elementi intorno al loro nucleo. Bohr, Langmuir ([17]) e poi altri hanno ammesso che essi costituiscono tanti anelli o involucri concentrici intorno al nucleo centrale positivo quanti sono gli elementi zerovalenti, cioè, 6 più 1, attribuendo la zerovalenza di quest'ultimi al fatto che ciascuno di essi contiene nell'anello esterno il maggior numero d'elettroni che questo può contenere, perciò non ne può perdere nè guadagnare degli altri.

Nel giudicare quale debba considerarsi il numero massimo di questi elettroni dell'ultimo anello non assumono le differenze esistenti tra i numeri atomici degli elementi zerovalenti successivi, cioè 8, 8, 18, 18, 32 corrispondentemente alla nota relazione di Rydberg 2 (1, 2^2, 2^2, 3^2, 3^2, 4^2); si lasciano invece dominare dalla regola di Mendelejeff del valore massimo otto che assume la valenza rispetto all'ossigeno nel suo sistema periodico, e da quella di Abegg e Bodländer della somma della valenza principale e della controvalenza uguale a 8 in tutti gli elementi, che con la mia classificazione ho dimostrato limitata soltanto ai metalloidi, ed ammettono che in tutti gli elementi l'anello più esterno (anello-valenza), raggiunge un massimo di otto elettroni (elettroni-valenza) e il di più degli elettroni rientra negli anelli interni più vicini nel seguente modo:

Anello da dentro in fuori	I	II	III	IV	V	VI
Elio	2_1	(l'indice dà il numero del quanti d'energia dell'anello dell'orbita)				
Neon	2_1	8_2				
Argon	2_1	8_2	8_2			
Kripton	2_1	8_2	18_2	8_2		
Xenon	2_1	8_2	18_3	18_3	8_2	
Radon	2_1	8_2	18_3	32_4	18_3	8_2

Secondo queste vedute gli anelli o involucri di elettroni dovrebbero essere elastici, venendo in contradizione con quanto si è detto prima, dovendo per es. il IV anello avere 8 elettroni nel cripton, perchè ivi è l'ultimo, 18 nello xenon e 32 nel radon.

([17]) J. Am. Ch. Soc. 41. 868 e 1543 (1919).

L'ipotesi degli « octet », accennata a § 7, che, come abbiamo detto è oramai ritenuta inattendibile, è fondata su questa concezione. Ciò dimostra quale influenza nociva possono avere su tutte le speculazioni affermazioni inesatte e regole alle quali si dà un'estensione di gran lunga superiore a quella corrispondente ai fatti.

12. Ristabilita la verità per mezzo della mia classificazione sul comportamento della valenza e la regola degli otto, osserviamo anzitutto che dei 32 elementi che si trovano tra xenon e radon 14 sono i metalli delle terre rare, che vengono a costituire attorno al cerio, o mettendo capo ad esso, un anello o sfera speciale di elementi quasi equipotenziali.

Tolti questi 14 elementi ne restano pure 18. I singoli anelli completi, rappresentanti assieme a quelli più interni i successivi elementi zerovalenti, contengono perciò costantemente in ciascun elemento che li possiede il seguente numero di elettroni:

Anello da dentro in fuori	I	II	III	IV	V	VI
Elio	2					
Neon	2	8				
Argon . . .	2	8	8			
Kripton . . .	2	8	8	18		
Xenon . . .	2	8	8	18	18	
Radon . . .	2	8	8	18	18	18

oltre i sei elementi che rimangono di peso atomico superiore al radon, i quali vengono ad avere elettroni da, 1 a 6, nell'anello (o sfera) VII.

Se ne deduce la seguente formola generale, che indica per ciascun anello successivo il numero massimo di elettroni che può contenere:

$$2\,(1,\ 2^2,\ 2^2,\ 3^2,\ 3^2,\ 3^2) = 2\,\{(1)_1,\ (2^2)_2,\ (3^2)_3\}$$

13. Con questa interpretazione invece di partire dalla formola strutturistica degli atomi più semplici idrogeno, elio, litio, come si è fatto finora, pigliamo le mosse dell'atomo più complesso, l'uranio: e senza tener conto per ora delle distanze reali alle quali debbono trovarsi i diversi anelli, questione della quale tenteremo d'occuparci in altra memoria, ammettiamo che tutti gli anelli si trovino ad uguale distanza tra loro. Così facendo la struttura dell'uranio risulta schema-

NUOVA CLASSIFICAZIONE P

(

	METALLOIDI				Zerovalenti					
GRUPPI	IV	III	II	I	O	I	II	III	IV	
PERIODI I						1 H 1,008				
II					2 He 4	3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,82		
III	6 C 12	7 N 14.008	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20,2	11 Na 23	12 Mg 24,32	13 Al 27,1		
IV	14 Si 28.06	15 P 31,04	16 S 32.07	17 Cl 35,46	18 Ar 39.88	19 K 39,10	20 Ca 40.07	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	
V		33 As 74.96	34 Se 79.2	35 Br 79,92	36 Kr 82,9	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,7	40 Zr 90.6	
VI		51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 I 126,92	54 X 130,2	55 Cs 132.8	56 Ba 137.4	57 La 138,9	58 Ce 140,25	
						69 Tu 169.4	70 Yb 173,5	71 Cp 175	72 —	
VII					86 EmTh (220) EmAc (218) EmRa (222)	87 —	88 ThX (224) MsTh I (228) AcX (222) Ra 226,6	89 MsTh2 (228) Ac (226)	90 RdTh (228) Th 232,1 RdAc (226) Uy (230) UX (234) Io (230)	P U
VALENZA negativa	4	3	2	1	0					
VALENZA positiva	(2) 4	(2) 3 (4) 5	2. 4. 6.	1. 3. (4) 5. 7.		1.	2.	3.	2. 3. 4.	

DEGLI ELEMENTI di **G. ODDO**

(1923)

METALLI

VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
25 **Mn** 54,93	26 **Fe** 55.84	27 **Co** 58.97	28 **Ni** 58,68	29 **Cu** 63.37	30 **Zn** 65,37	31 **Ga** 69,72	32 **Ge** 72.5		
43 —	44 **Ru** 101,7	45 **Rh** 102,9	46 **Pd** 106,7	47 **Ag** 107.88	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114,8	50 **Sn** 118,7		
61 —	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157,3	65 **Tb** 159,2	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 163.5	68 **Er** 167,7		
75 —	76 **Os** 190.9	77 **Ir** 193,1	78 **Pt** 195.2	79 **Au** 197.2	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4 **ThC''** (208) **AcC''** (206) **RaC''** (210)	82 **Pb** 207,2 **ThΩ** (208) **ThB** (212) **AcΩ** (206) **AcB** (210) **RaΩ** (206) **RaD** (210) **RaB** (214)	83 **Bi** 209,0 **ThC** (212) **AcC** (210) **RaE** (210) **RaC** (214)	84 **ThC'** (212) **ThA** (216) **AcC'** (210) **AcA** (214) **RaF.Po** (210) **RaC'** (214) **RaA** (218)
2. 3. 4. 6. 7.	2. 3. 4. 6. 8.	1. 2. 3. 4.	2. 3. 4.	1. 2. 3.	1. 2.	1. 2. 3.	2. 4.	1. 3. (5).	

ticamente indicata dalla fig. 1, nella quale in ciascun cerchio, che nello spazio più probabilmente corrisponderà ad un involucro sferico, abbiamo segnato il numero completo di elettroni richiesto per i singoli elementi zerovalenti, coi quali abbiamo dato i nomi ai cerchi medesimi. Nel VI cerchio a 80° dallo xenon $\left(360 \times \frac{4}{18}\right)$, attorno all'elettrone che ad anello completo rappresenterebbe l'ultimo del cerio, ho

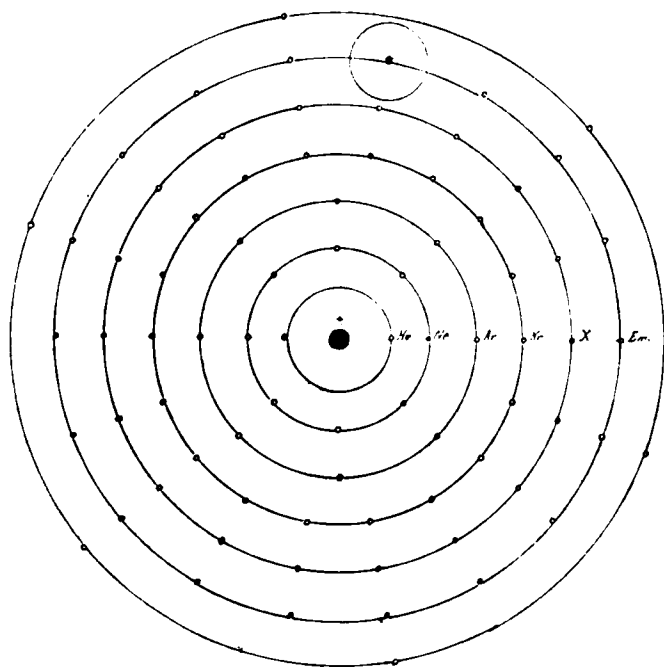



FIG. 1.

messo l'anello sussidiario per i 14 elementi della zona stagnante, anello del quale non possiamo prevedere per ora nè l'ampiezza, nè la forma di sviluppo, nè l'influenza che può esercitare sugli anelli vicini e specialmente sul VII che è l'ultimo e molto incompleto, tanto più se si pensa che anch'esso corrisponderà probabilmente nello spazio ad un involucro sferico o di altra forma.

Da questa figura si ricava facilmente la struttura nel piano di tutti gli altri elementi del sistema periodico per successiva eliminazione d'un elettrone, col decrescere graduale del numero atomico, dall'anello più

esterno (a cui corrisponde la diminuzione d'un protone dal nucleo centrale positivo, che non viene segnata), pigliando degli isotopi radioattivi un solo rappresentante, distribuendo ad equidistanza gli elettroni che vi rimangono e sopprimendo l'anello quando tutti gli elettroni di esso sono stati eliminati e si cade in un elemento zerovalente.

Si può pure costruire con facilità anche mentalmente la struttura di ciascun atomo rammentando che gli anelli della fig. 1 sono tanti quanti i periodi della nostra classificazione; e che *ciascun metallo ha nell'anello più esterno un numero di elettroni uguale al numero d'ordine del gruppo al quale in essa appartiene.* Per es. essendo Cr, Mo, W e Ur tutti metalli del gruppo VI i loro atomi risultano costituiti rispettivamente da 3, 4, 5, o 6 anelli completi, più ciascuno 6 elettroni nell'anello successivo, più esterno; invece Cu, Ag ed Au del gruppo XI ne hanno ivi ciascuno 11; e Ge, Sn, Pb, del gruppo XIV, ciascuno 14.

Agli elettroni che si trovano nell'anello più esterno attribuiremo anche noi la valenza, ma nella misura corrispondente al vero; chiameremo perciò quell'anello anche *anello valenza,* ed *elettroni-valenza* gli elettroni che contiene; senza volere con ciò indicare che l'atomo al quale appartengono ha tante valenze quanti sono quegli elettroni, ma un numero limitato per le ragioni che diremo.

Il numero massimo di elettroni che stanno in ciascun anello (o sfera) *indica la minima distanza alla quale possono ivi trovarsi gli elettroni, al di là della quale viene a risentirsi l'azione ripulsiva che esercitano tra loro,* perchè carichi d'elettricità omonima (negativa), e *sfuggono a costituire un nuovo anello.*

14. Con queste premesse, ritornando su quanto ho detto a § 8, con l'aiuto della fig. 1, si osserva subito che nel passare da un anello ad un altro più esterno risultano all'incirca equipotenziali positivi gli atomi che possiedono successivamente un elettrone in meno nell'anello valenza.

Difatti, ossigeno, che ha 2 elettroni-valenza, è quasi equipotenziale con cloro che ne ha 1 nell'anello in più che possiede; N che ha tre elettroni-valenza, con S che ne ha 2 e Br 1; C che ha 4 elettroni-valenza, con P che ne ha 3, Se 2 e I 1.

Poichè la formazione di un jone positivo nella teoria elettronica della valenza viene attribuita, secondo Lodge, a perdita di elettroni dell'ultimo anello, e quella di un jone negativo ad acquisto, quanto abbiamo rilevato per gli elementi equipotenziali dimostra strutturisticamente *che la tendenza nei singoli atomi a perdere elettroni valenza* cioè il loro carattere positivo o metallico, va aumentando col crescere

del numero degli anelli degli elettroni che lo costituiscono; e viceversa tendono più a guadagnare elettroni, diventando joni negativi, gli elementi a minor numero di anelli di elettroni e tra essi quelli che più si avvicinano al completamento dell'anello zerovalente.

Resta così spiegato perchè si hanno uno scarso numero di metalloidi ed invece molti metalli, come ha messo in vista la mia classificazione; cioè *col crescere del numero degli anelli gli elettroni periferici*, o elettroni-valenza, *che vengono a trovarsi a distanza sempre maggiore dal nucleo centrale positivo, ne risentono meno l'azione attrattiva e tendono a sfuggire.*

15. Allo stesso fatto si deve il comportamento generale della valenza indicato a § 7. Finchè gli elettroni dell'anello-valenza sono pochi essi vanno soggetti nella propria sfera a troppo ampie oscillazioni, acquistano troppo grande forza viva e tendono tutti a sfuggire; perciò gli elementi corrispondenti ai primi elettroni di ciascun anello (o sfera) non solo sono metalli, ma hanno tutti valenza costante, perchè perdono facilmente tanti elettroni quanti ne possiedono nell'anello-valenza; difatti tutti i metalli dei primi tre gruppi della nostra classificazione hanno valenza costante e corrispondente al loro numero d'elettroni-valenza; con la differenza però che nei metalli del gruppo terzo non tutte le valenze sono jonizzabili, mentre lo sono tutte e due nei metalli del gruppo II. Aumentando il numero di elettroni nell'anello (o sfera) valenza nelle oscillazioni incominciano a risentire l'azione ripulsiva degli elettroni vicini della medesima sfera; perciò le loro oscillazioni vanno diventando successivamente meno ampie e corrispondentemente la valenza diventa variabile, ed è infatti variabilissima tra i gruppi dei metalli IV a VIII. Aumentando ancora il numero degli elettroni nell'anello-valenza l'influenza reciproca repulsiva tra gli elettroni della medesima sfera diventa sempre maggiore, e quindi le oscillazioni sempre meno ampie e con esse minore la tendenza dei singoli elettroni a sfuggire. Perciò la valenza massima che nel gruppo VIII dei metalli è 8, scende a 4 e 4 nel IX e X gruppo, a 3 nel gruppo XI e 2 nel gruppo XII, donde la parvenza della doppia periodicità, per risalire a 3, 4 e 5 nei due gruppi successivi attraverso minute peculiarità strutturistiche dei singoli atomi che la scienza dovrà definire. E quando il numero di elettroni contenuti nella sfera valenza è diventato così grande da rendere piccolissime le loro oscillazioni, sempre a causa della repulsione reciproca, allora la sfera-valenza, anzichè perdere, tende ad acquistare elettroni, diventando l'insieme di carattere metalloidico, e sempre più sino a raggiungere la stabilità massima data dall'elemento zerovalente, nel quale possiamo immaginare che gli elet-

troni per reciproca ripulsione hanno raggiunto lo stato d'inerzia, donde la loro incapacità a combinarsi.

16. Evidentemente anche dalla struttura intima degli atomi deve dipendere il comportamento dei metalli nelle combinazioni tra loro, indicato a § 9. Riferendoci sempre alla fig. 1 e pigliando in esame il primo anello di 18 elettroni, cioè il IV che corrisponde in gran parte al primo grande periodo (pure il IV), in esso i 18 elementi che vi possiedono elettroni, che vanno da N = 19 K a N = 36 Kr, risultano dati da 14 metalli, 3 metalloidi e lo zerovalente kripton. Poichè dei 14 metalli i primi 7 non danno quasi nessuna combinazione tra loro, ciò significa che fino a tanto che in questo IV anello (o sfera) vi sono 7 elettroni, cioè la metà di quelli che conferiscono all'insieme il carattere metallico, essi hanno tutti la tendenza a sfuggire da quella sfera (carattere positivo) e tanto maggiore quanto minore è il loro numero. Sorpassata questa metà in elettroni gli elementi aventi il quarto anello incominciano a mostrare la possibilità d'acquistare da altri metalli altri elettroni (carattere negativo) ed in misura variabile con la facilità maggiore o minore dei metalli dei primi sette gruppi di emettere elettroni, valutata come sopra.

Difatti il potassio non dà composti coi metalli dei gruppi VIII, IX, X e XI; i primi suoi composti sono coi metalli del gruppo XII (Zn, Cd e Hg), e ne dà poi con quelli di tutti i gruppi successivi. Altrettanto si ripete con tutti i metalli alcalini.

Nel gruppo II il calcio, che ha 2 elettroni nel IV anello, dà i primi composti coi metalli del gruppo XI (Cu e Ag); ciò dimostra come sia aumentata la sua possibilità a scambiare elettroni con altri metalli. Altrettanto dovrebbe ripetersi con Sr, Ba e Rd rispetto a Rb e Cs, ma non sono stati studiati; mentre Mg, di carattere meno positivo del calcio, perchè i suoi due elettroni-valenza sono nel secondo anello di 8, dà composti anche con Ni del gruppo X; e Be, ancora più negativo, perchè ha i suoi due elettroni-valenza nel primo anello di 8, dà composti anche con Fe del gruppo VIII.

Nel gruppo III l'alluminio, che è stato più studiato ed ha i suoi tre elettroni-valenza nel secondo anello di 8, dà composti pure con Fe come Be, dimostrando che anche nei metalli ha alquanto valore la regola dell'equidistanza dal neon (§ 8); e nel gruppo IV il Ce, che ha i suoi 4 elettroni-valenza nel VI anello, dà perfino composti con Mg e Al.

III.

17. Un fatto degno pure di nota è la grande facilità che hanno tutti i metalli del gruppo XI a dare composti con tutti quelli del gruppo XII: esso dimostra che i metalli di questi due gruppi, rispettivamente con 11 e 12 elettroni-valenza, hanno tendenza quasi uguale sia a perdere che ad acquistare elettroni e ci indica in qual modo si compiono quelle combinazioni.

Com'è noto la valenza viene distinta anche in polare o ionizzabile, e non polare non ionizzabile. G. N. Lewis, (l. c.) e ([18]), attribuì l'una e l'altra a formazione d'una coppia d'elettroni per ogni valenza, dei quali ciascun elemento che si combina ne fornisce uno; ed ammise che se questi due elettroni si pongono ad equidistanza dai due atomi che si combinano la valenza risulta non polare; se invece tutti e due entrano nell'anello-valenza di uno di essi, questo diventa ione negativo, e ione positivo l'elemento che ha perduto il suo elettrone, con la valenza polare. Si passa per stadi intermedi tra una posizione e l'altra nelle diverse combinazioni, donde il potere diverso che hanno esse di jonizzarsi.

Questa ipotesi fu accettata nella sudetta conferenza di Cambridge del luglio 1923 (l. c.). Ammettendola anche noi possiamo dire che tutti i composti tra metalli sono non polari, ed avvengono tanto più facilmente quanto più si avvicina ad essere uguale nei metalli la tendenza a perdere e a guadagnare elettroni, perchè più facilmente possono concorrere allora tutti e due a formare la coppia valenza. Avvengono pure facilmente però se la maggiore tendenza d'un elemento a perdere viene corrisposta da una maggiore tendenza dell'altro atomo a guadagnare, come si riscontra tra i metalli della serie A rispetto a quelli della serie B; ed ancora più tra metalli e metalloidi — fatto che raggiunge il massimo valore nelle due tendenze opposte massime che hanno i metalli alcalini a perdere e gli alogeni a guadagnare elettroni, con formazione di valenze del tutto polari.

18. Con questa interpretazione non è necessario nemmeno ammettere con Lewis e Langmuir che le valenze non polari che si possono riscontrare tra due atomi debbano essere dello stesso numero di quelle

([18]) **Vedi anche : *Lewis* — Valence and the structure of Atoms end Molecules — New York, 1923.**

polari in tutti gli elementi. Quando sia la tendenza a perdere che quella a guadagnare elettroni in un atomo è scarsa, sarà già molto se cederà uno soltanto dei due elettroni. Si viene così a dare la spiegazione del fatto interessante, constatato da Tammann in tutte le sue ricerche sulle leghe binarie (l. c., 263), che la valenza salina (o positiva) dei metalli raramente si riscontra nei composti che formano tra loro. Quivi evidentemente gli atomi possono legarsi tra loro anche con una sola coppia di elettroni, formando catene di lunghezza varia paragonabili a quelle degli atomi di carbonio nei composti saturi.

Possiamo perciò attribuire per es. al composto $AgCd_3$ la formola Ag : Cd : Cd : Cd, e a Cu_2Zn_3 quella Zn : Cu : Zn : Cu : Zn, che fanno prevedere anche la possibilità della formazione d'isomeri di posizione degli atomi tra loro in catena aperta o anche in catena chiusa, ai quali potrebbero essere dovute, per lo meno in parte, per es. i cambiamenti di conducibilità termica o elettrica o di facilità agli attacchi chimici che avvengono nelle leghe anche binarie per ricottura, azione meccanica ecc. attribuite finora esclusivamente a diversa struttura microscopica, che tali cambiamenti di proprietà fisiche e chimiche potrebbero condurre a definire completamente. Altrettanto è da dirsi per i singoli metalli, i cui atomi nel formare le loro molecole complesse allo stato solido (vedi mia Memoria 1. § 17) possono unirsi tra loro ora in catena aperta, che dà libero movimento agli elettroni, ora in catena chiusa, che li costringe a circuitare destando campi magnetici.

19. Quanto abbiamo detto ci autorizza a supporre che il legame tra due atomi metallici possa compirsi anche soltanto per mezzo di un solo elettrone, che cioè il medesimo atomo mentre da una parte tende ad acquistare un elettrone (non polare) da un atomo che tende a cederlo, col quale perciò si combina, dalla parte opposta lo perde rispetto ad un terzo atomo, stabilendo la catena. Possiamo perciò scrivere il sudetto composto Cu_2Zn_3 anche nel modo seguente Zn . Cu . Zn . Cu . Zn, o in catena chiusa.

Cu . Zn
Zn   Cu
Zn

Questa ipotesi viene a coincidere con quella emessa da Lapworth nella conferenza sudetta di Cambridge (l. c.), chiamata della *polarità alternativamente indotta*. Essa fu accettata dallo stesso Lewis (l. c.) ammettendo che nel carbossile degli acidi organici $—CO_2H$ e

nell'ac. cianidrico HCN l'idrogeno si trovi in mezzo rispettivamente tra i due atomi d'ossigeno, e tra C e N; e corrisponde del tutto al concetto della divisibilità della valenza da me dimostrata fin dal 1906 [19]. Pertanto leformo le mesoidriche da me allora proposte e sostenute sempre

[19] Rend. Acc. Lincei [5], **15**, 438 e 500 (1906) e questa Gazzetta **37**, I, 83 (1907). Nella conferenza di Cambridge, più volte citata, *Lewis* (l. c. p. 457) e dopo lui *Lowry* (l. c. p. 493) attribuirono il concetto della divisione della valenza in due parti e le formole mesoidriche ad Hantzsch, ignorando che egli prima me ne fece rimprovero (Z. phys. Ch. **62**, 626, 1908), e quando ne comprese l'importanza nel 1910 ha tentato in tutti i modi di appropriarseli, adottandoli senza citare mai il mio nome, anche malgrado i miei richiami (Questa Gazzetta **52**, I, 54, 1922). La sua audacia in questi ultimi tempi è arrivata a tal punto da adottare in un suo recente lavoro (Z. f. Elektroch. **29**, 221-256, 1924) tutto quanto io, guidato dalla mesoidria, ho messo in rilievo ex novo sulle relazioni esistenti tra la forza d'affinità degli acidi ed il rapporto atomico O : H nei loro gruppi funzionali acidi (questa Gazzetta **52**, I, 56-79; 1922) senza citarmi. In questa tentata appropriazione usa l'artificio che mentre io attribuisco la ionizzazione (valenza polare) alla forma ossidrilica e la non ionizzazione (valenza non polare) a quella mesoidrica egli fa l'opposto, senza accorgersi che oltre a mettersi in disaccordo con l'ipotesi elettronica della valenza polare che abbiamo esposto, da tutti oramai accettata, viene a rinnegare i risultati di tutte le sue numerose ricerche, durate per più di due decenni, sui pseudoacidi, nelle quali ha cercato sempre di dimostrare che la forma che dà il sale è quella ossidrilica.

Farò osservare inoltre a Lewis che non è nuovo quanto egli così dice testualmente a pag. 457 (l. c.):

... « There are tautomerie substances which are not to be interpreted by an « oscillation between two distinct structures, but rather by a single loose structure « of intermediate character. Such a structure would be represented in one of the cases we have considered, if for exemple the hydrogen of hydrocyanic acid were not « situated sometimes on the carbon and sometimes on the nitrogen, but rather situated in an intermediate position so that it might be said to belong to both atoms ».

Questa posizione di mezzo che può assumere l'idrogeno fra due atomi è appunto ciò che io ho dimostrato nei sudetti miei lavori sulla mesoidria, e fin dalla prima Memoria del 1906 diedi per l'acido cianidrico la formola:

N⤙
  >H
C⤚

che egli ora propone, e che elettronicamente possiamo scrivere a questo modo:

  //N
C : .
   H

lasciando il doppio legame, per rappresentarlo comunque si voglia.

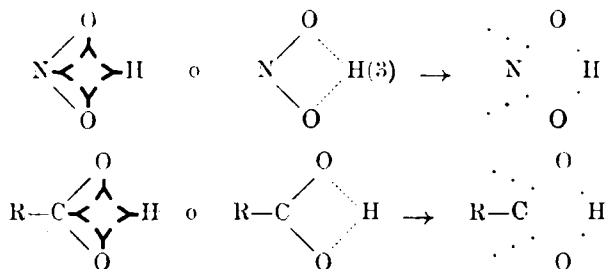
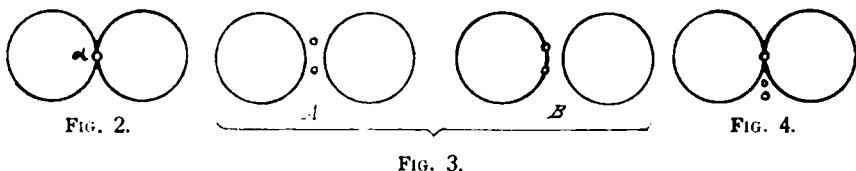
poi ([20]), corrispondono del tutto a quelle elettroniche che si possono dare oggi, come risulta evidente dai seguenti due esempi:

20. Arrivati perciò anche per via elettronica al concetto della divisibilità della valenza in due parti uguali si può concludere che gli elementi possono legarsi tra loro o per un solo elettrone (semivalenza, non polare, unione non stabile); ovvero per due elettroni (valenza intera polare o non polare) come si è detto sopra (unione stabile); ovvero anche per tre elettroni (una valenza e mezza, non polare, con la tendenza a perdere il terzo elettrone o ad acquistarne un altro) ([21]). Immaginando per ciascun atomo struttura sferica, il primo caso viene spiegato ammettendo che la sferavalenza dei due atomi che si combinano acquistino un punto di contatto dato dall'elettrone in comune, che in sezione ci dà un cerchio che si continua con un altro formando un 8 con l'elettrone posto nel punto d'intersezione α della fig. 2, perciò la unione risulta non polare; nel secondo caso la coppia elettroni-valenza assume rispetto alla sfera-valenza dei due atomi che si combinano o la posizione A (valenza non polare), o quella B (valenza polare della fig. 3; nel terzo avviene la coesistenza della forma della fig. 2 con quella A della fig. 3, come indica la fig. 4 (unione non polare). dove i tre elettroni si potrebbero anche disporre simmetricamente rispetto ai due anelli che s'intersecano:

FIG. 2. FIG. 3. FIG. 4.

([20]) Questa Gazzetta, 52, I, 42, 57 (1922); vedi anche memoria seguente nella naftalina. ([21]) Da ora in poi scriverò la valenza che si sdoppia oltrechè col segno ≺ usato finora, che richiede questo pezzo speciale, che non tutti i compositori possiedono, con le due linee punteggiate che s'incontrano ad angolo di uso comune in tutte le stamperie. Ciò varrà, spero pure, a far evitare incomprensioni e frodi altrui.

Inoltre se gli atomi che si combinano si legano per due valenze, come in $O=S=O$ e $H_2C=CH_2$, ammettendo che ogni coppia di elettroni corrisponda ai due vertici d'un tetraedro regolare inscritto nella sfera-valenza, le due coppie di elettroni debbono trovarsi a distanza maggiore che nella fig. 3 dai due elementi che li forniscono, data per lo meno dalla porzione di raggio della sfera, che va dalla metà di uno

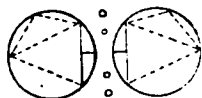
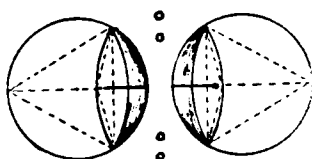



FIG. 5. FIG. 6.

degli spigoli del tetraedro alla superficie (fig. 5), che è di $1 - \sqrt{\frac{1}{3}} = 0,43$ del raggio medesimo preso come 1. Ancora più ciò avviene se l'unione dei due atomi si compie per triplo legame, cioè per 6 elettroni, poichè le tre coppie di elettroni vengono a corrispondere ai tre vertici di uno dei triangoli equilateri del tetraedro e la maggiore distanza risulta data dall'altezza della calotta sferica tagliata dal prolungamento del piano di questo triangolo, che è $1 - \frac{1}{3} = 0,66$ del raggio 1 della sfera.

Perciò queste due ultime forme di legami tra due elementi non solo debbono riuscire sempre non polari, ma instabili ; donde la grande facilità che hanno i composti a doppio e triplo legame ad addizionare altre molecole per trasformarsi in composti a legame semplice.

CONCLUSIONI.

21. Tutto quanto abbiamo detto dimostra che mettendo in evidenza i fatti quali ce li fornisce la natura e risultano dalle ricerche sperimentali, senza dannosi arrotondamenti sui rapporti che esistono degli elementi tra loro, come abbiamo ottenuto per mezzo della mia classificazione, si apre la strada più sicura per l'ulteriore sviluppo della teoria della struttura elettrica degli atomi. Con l'aiuto di essa siamo subito pervenuti alla conoscenza delle ragioni e delle condizioni strutturistiche per cui gli elementi si possono combinare o no tra loro e ad un'interpretazione elettronica facile e completa della nozione di valenza, in tutte le sue manifestazioni.

Su queste salde basi in un prossimo lavoro cercherò di studiere quantitativamente il complesso problema del comportamento degli elementi nelle proprietà fisiche, a preferenza di quelle di carattere notariamente elettronico, a partire dalle righe spettrali, che, come abbiamo detto, hanno fornito i primi successi.

Palermo. — Istituto di Chimica Generale dell'Università. Agosto 1924.

ODDO Giuseppe. — Nitrazione e costituzione della naftalina.

Attendendo con alcuni miei Discepoli nel 1916 alla fondazione della Fabbrica di colori C. Delle Piane e C.i, trasformatasi a principio del 1917 nell'odierna « Italica », una delle prime questioni che dovetti risolvere fu la preparazione dell'α-mononitronaftalina, da cui si passa all'α-naftilammina, prodotto d'origine di molti coloranti azoici.

Questa sostanza fu ottenuta la prima volta, molto impura, da Laurent [1] per azione dell'acido nitrico bollente sulla naftalina.

Piria [2] la preparò mescolando a temperatura ordinaria una parte di naftalina con 5-6 p. d'ac. nitrico d. 1,33 e lasciando in riposo 5-6 giorni.

Nell'Enciclopedia di Bolley [3] viene indicato d'agitare una parte di naftalina con un miscuglio di 5-6 parti d'ac. nitrico ordinario ed una parte d'ac. solforico concentrato, aspettando alcuni giorni senza riscaldare affinchè la reazione si completi.

Witt [4] la ottenne industrialmente versando kg. 250 di naftalina in un miscuglio di kg. 200 d'acido nitrico a 40 B., kg. 200 d'acido solforico a 66 B e kg. 600 d'acido proveniente da un trattamento precedente ; e fa compire la reazione a 45-50° nella durata di un giorno. L'acido vecchio la prima volta lo prepara impiegando il metodo di Piria o di Bolley.

Finalmente Triller [5] sottopone ad elettrolisi una miscela d'acido nitrico diluito e di naftalina.

[1] Ann. Chim. Phys. 2a S. 49. 378 (1832). [2] Ann. Chim. Phys. 3a S. 31, 217 (1851). [3] Die Theerfarbstoffe, I, 1867-74, 234. [4] Chem. Ind. 216 (1887) e *Wagner, Fischer, Gautier* : Traité di chim. ind. II, 236 (1901) [5] Brev. ted. 100, 417.

Tutti questi metodi, che provai, eccetto l'ultimo, riuscirono poco pratici, perchè la reazione durava a lungo, l'eccesso d'ac. nitrico logorava rapidamente le caldaie di ghisa, e si otteneva assieme all'α-mononitronaftalina una quantità non sempre trascurabile delle due dinitro 1-5 e 1-8 ed altre impurezze.

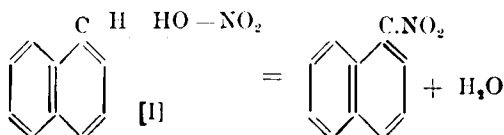
Sono riuscito a risolvere l'interessante problema in un modo molto semplice e molto economico osservando un fenomeno ch'era sfuggito ai precedenti sperimentatori, che cioè nel preparare l'α-mononitronaftalina con uno qualunque di questi metodi, quando la naftalina viene a contatto con l'ac. nitrico o con la miscela nitro-solforica, agitando, la temperatura incomincia subito ad innalzarsi, a circa 35° la naftalina incomincia a fondere e dà poi un olio che galleggia, e la temperatura s'innalza rapidamente sino a raggiungere 55-56°. Conservandola a 45-50°, regolando l'aggiunta e con opportuno raffreddamento, quando tutta la naftalina si è versata, continuando ad agitare, dopo pochi minuti l'olio si rapprende in bei grumi giallo-chiari cristallini, costituiti da α-mononitronaftalina pura e con rendimento teorico. Difatti questo prodotto raccolto subito, lavato e disseccato all'aria fonde a 54-56°, e se si ritorna a fondere a 58-60°, non contiene nè naftalina nè alcuna delle dinitro; e cristallizzato una sola volta dall'alcool bollente si ottiene in begli aghi giallo rossastri p. f. 58°,5-60°.

La preparazione dell'α-mononitronaftalina avviene perciò in modo molto più rapido e completo di quello ch'era stato descritto: ai giorni indicati dai precedenti autori vengono a sostituirsi delle ore ed anche meno; l'azione prolungata più oltre non faceva che deteriorare il prodotto.

Con l'aiuto di questo fenomeno della formazione in primo tempo dell'olio e della successiva coagulazione ho potuto fissare bene le condizioni che industrialmente permettono di preparare il prodotto nel modo più puro, più rapido e più economico possibile, come esporrò nella parte sperimentale.

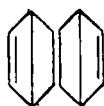
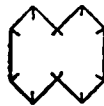
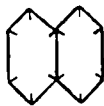
Ho voluto ora anche indagare che cosa avviene nella formazione in primo tempo dell'olio e nella successiva sua coagulazione, ed operando nelle condizioni esposte nella parte sperimentale, quantunque l'olio tenda a coagularsi rapidamente, son riuscito a dimostrare che durante tale coagulazione l'olio perde 1 mol. H_2O per ogni molecola di α-mononitronaftalina che si forma.

Questo risultato spiega in qual modo si compia la nitrazione della naftalina. Contrariamente alla rappresentazione che se ne dà finora di una eliminazione di H_2O tra l'idrogeno del carbonio metinico, al quale va a legarsi NO_2, e l'ossidrile dell'ac. nitrico:

$$\text{C H HO}-NO_2 \quad [I] \quad = \quad \text{C.}NO_2 + H_2O$$

Erlenmeyer (1866)

la nitrazione della naftalina è preceduta dalla formazione del prodotto d'addizione oleoso, il quale poi eliminando una mol. di acqua dà l'α-mononitronaftalina.

Quest'addizione che avviene in modo così eccezionalmente facile nel campo dei nuclei aromatici, rammenta quelle dei veri composti etilenici alifatici; e ci dà un'indicazione interessante e credo anche decisiva sulla formola di costituzione da attribuire alla naftalina.

Com'è noto per questa sostanza oltre la formola [I], su riportata, dovuta ad Erlenmeyer [6], sono state proposte le seguenti altre formole strutturistiche:

Di tutte queste formole le [I], [IV] e [V] non spiegano il fenomeno dell'addizione; la [II] e la [III] la fanno ritenere più probabile in posizione β; e quella di Thiele, essendo strutturisticamente uguale nei due

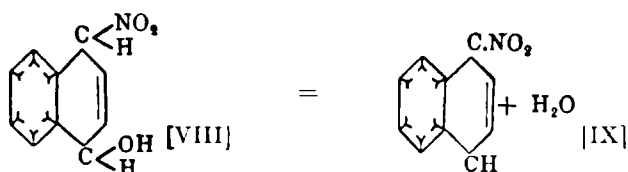
(6) **Ann. 137**. 346 (1866). (7) Comp. **rend. 63**, 788, 834 (1866). (8) **Ber. 9**, 570 (1876). (9) **Ann. 257**, 1 (1890). (10) **Proc.** Chem. **Soc.** 101 (1890). (11) **Ann. 306**, 136 (1899). (12) **Questa Gazzetta e Rend. accad. Lincei [5] 15, 447 nota.**

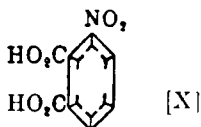
nuclei condurrebbe se mai all'addizione anzichè di una sola, simultaneamente di due molecole di $HO-NO_2$, una per ciascun esagono; con la formazione in primo tempo non della α-mononitro, ma delle due dinitro. Tale addizione inoltre non potrebbe avvenire nel modo così facile trovato sperimentalmente se, secondo quella formola, fosse dovuta ad un piccolo residuo di valenza.

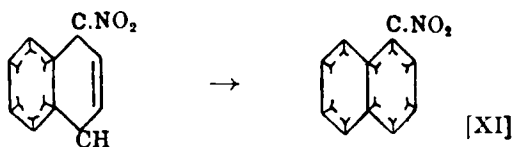
Resta la mia formola che, come si vede, risulta costituita da un solo esagono a struttura del tutto aromatica, nella forma che io ne ho dato (l. c.); l'altro è a struttura aliciclica, contiene i così detti due doppi legami coniugati, che con le formule di Kekulè dovrebbero essere —HC=CH—CH=CH—, ed invece con la divisione della valenza in due parti uguali, da me proposta, assumono la forma:

—CH—CH CH CH—

Pertanto, come in tutti i casi simili, le due mezze valenze che si trovano in posizione α' e α'' dell'esagono di destra, siccome si saturano tra loro a distanza maggiore delle altre mezze valenze, costituiscono il *locus minoris resistentiae* della molecola. Perciò in α' e α'' avviene l'addizione della molecola di $HO-NO_2$ alla naftalina quando questi due corpi vengono in contatto, dando subito origine al prodotto oleoso, che corrisponde alla formola [VIII], il quale poi perdendo H_2O dà la α-mononitronaftalina. Ma non è tutto: l'α-mononitronaftalina, risultando così formata, dovrebbe avere la costituzione indicata dalla formola [X]:

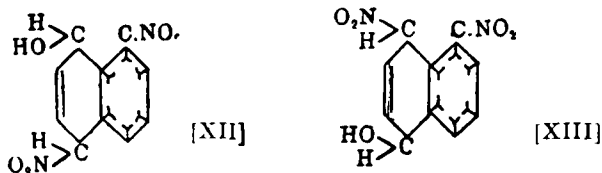
$C<^{NO_2}_{H}$ ... $C<^{OH}_{H}$ [VIII] = C.NO_2 ... CH + H_2O [IX]

Invece sia il processo d'ossidazione ch'essa subisce con la formazione dell'ac. nitro o-ftalico 1.2.3:

NO_2, HO_2C, HO_2C [X]

sia quello dell'ulteriore azione dell'ac. nitrico con la nota formazione della dinitro 1-5 e 1-8 dimostrano ad evidenza che la formola [IX] non resta tale, ma si trasforma subito nell'altra [XI]:

C.NO$_2$ CH → C.NO$_2$ [XI]

cioè in questa sostanza è l'esagono nitrato che acquista la costituzione stabile prettamente benzenica, e restano a saturarsi a distanza in posizione α_{III} e α_{IV} le due mezze valenze dell'esagono di destra: diventato aliciclico.

Formatosi qui il *locus minoris resistentiae*, era da attendersi che nell'addizione dell'acido nitrico sull'α-mononitronaftalina si ripetesse quanto abbiamo visto sulla naftalina, cioè l'addizione in primo tempo di 1 mol. HO—NO$_2$ in α_{III} e α_{IV}, in modo alterno rispetto ai due radicali e le due posizioni, dando origine ai due prodotti seguenti [XII] e [XIII]:

$\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}>C$ C.NO$_2$ $\begin{matrix}H\\O_2N\end{matrix}>C$ [XII]

$\begin{matrix}O_2N\\H\end{matrix}>C$ C.NO$_2$ $\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}>C$ [XIII]

che perdendo ciascuno 1 mol. H_2O debbono dare rispettivamente la dinitronaftalina 1-5 e quella 1-8, che difatti si formano simultaneamente.

Le ricerche confermarono del tutto questa previsione. Anche dall'azione dell'acido nitrico sull' α-mononitronaftalina sono riuscito ad ottenere un prodotto liquido, come termine di passaggio, a temperatura di 40 41° o di 60 65°. Determinando pure in esso la perdita che subisce nel vuoto su H_2SO_4, KOH e paraffina in un primo tentativo nel quale aggiunsi all'acido nitrico piccole quantità di acido solforico e raccolsi il prodotto quando la coagulazione era quasi avvenuta sono riuscito ad ottenere in primo tempo dopo 15 ore di riposo in essiccatore che non mantenne il vuoto, una perdita in peso corrispondente

esattamente ad 1 mol. di H_2O nei due campioni simultaneamente preparati cioè H_2O % 8,36 e 7,64 invece di 7,62 calcolato per $C_{10}H_6(NO_2).HNO_3 - H_2O$.

Conservando poscia bene nel vuoto sempre su KOH e H_2SO_4 i due campioni continuarono a perdere di peso, sino a raggiungere una perdita finale rispettivamente di 20,46 e 20,19 %.

Ripetendo l'esperienza in condizioni diverse, cioè impiegando soltanto molto HNO_3 a 60-65° il prodotto rimase oleoso sino al prelevamento dei due campioni, potei fare spargere su larga superficie in strato sottile; e mantenendolo nel vuoto la perdita divenne subito superiore a quella di 1 mol. H_2O; ma quando il peso divenne costante, risultò anche in questi casi circa il 20 %.

Tale costanza di risultati nella perdita in peso in condizioni sperimentali diverse dimostra che si forma sempre un medesimo prodotto definito. La perdita corrisponde alla formola $C_{10}H_6(NO_2)_2.3H_2O - 3H_2O$ per la quale si calcola di 19,85 %.

Si deve ritenere pertanto che nella nitrazione ulteriore della α mononitro nelle due dinitro si formino veramente i due propotti d'addizione sudetti; ma in essi ciascuno dei gruppi $-NO_2$ trattiene ancora un'altra molecola di acqua trasformandosi in $-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ - OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$.

E' degno pure di nota il fatto che delle due dinitro si forma in prevalenza la 1 5, come le ragioni steriche della formola possono lasciare prevedere; difatti dovendo addizionare in un posto il radicale HO— e nell'altro $-NO_2$, quest'ultimo va a preferenza nel posto α_{III} dove non trova l'ostacolo del gruppo NO_2 già esistente nella molecola.

Continuerò queste ricerche nei varii sensi sui quali si prestano per tentare di fissare bene tutta la dinamica dei due esagoni ortoconiugati.

PARTE SPERIMENTALE.

I. Azione dell'acido nitrico d. 1,33 sulla naftalina. — Ripetendo anzitutto in piccolo il sudetto metodo di Piria con l'impiego di gr. 10 dell'idrocarburo polverizzato per gr. 100 a 120 d'ac. nitrico d. 1,33 a 15° osservai che versando a poco a poco la naftalina nell'acido ed agitando bene la temperatura incomincia subito ad innalzarsi, a 35° l'idrocarburo diventa pastoso, poi fonde del tutto e se l'aggiunta è

stata rapida la temperatura sale a 55-60°, poi ritorna ad abbassarsi. Continuando ad agitare dopo poco tempo l'olio si rappiglia in bei grumi giallo rossastri, d'aspetto cristallino. Raccolto questo prodotto quando la temperatura è scesa a circa 30°, lavato bene con acqua due volte a temperatura ordinaria ed una volta a caldo, lo granulai facendolo cadere allo stato puro a poco a poco in acqua. Disseccato all'aria fonde a 54-56°, e rifuso dopo solidificazione a 58-60° ed è perciò costituito da α-mononitronaftalina quasi pura, senza aspettare i 5-6 giorni voluti da Piria. Difatti si scioglie completamente in CS_2 e cristallizzato una sola volta da alcool si presenta in bei cristalli aghiformi giallo rossastri p. f. 58-59°. Il medesimo risultato si ottiene se si limita l'innalzamento della temperatura a 45-50°, regolando l'aggiunta, ed al bisogno con opportuno raffreddamento: in questo caso l'olio che si forma è di solito più duraturo, talvolta si rapprende in grumi anche dopo circa mezz'ora, mentre è cessato prima lo sviluppo di calore ed è cominciato il raffreddamento. Il prodotto che si ottiene è ugualmente puro come nel caso precedente.

II. Studio dell'olio. — Per preparare il prodotto oleoso intermedio sudetto nelle migliori condizioni per l'analisi impiegai, come some sopra, naftalina polverizzata gr. 10 ed ac. nitrico d. 1,33 a 15° p. 60, in una bevuta. Versai la naftalina nell'acido quasi in unica volta: agitando incominciò subito l'innalzamento di temperatura, che dopo 5-10 minuti raggiunse subito 55°, perchè non mi diede tempo di raffreddare appena si ebbero 45°.

Col raffreddamento in bagno d'acqua la temperatura si fece scendere a 45°, e togliendo il recipiente dal bagno continuò a scendere. Dopo 5-10 minuti, quando la temperatura era scesa al di sotto di 40°, decantai tutto subito in un imbuto a rubinetto: lo strato oleoso si raccolse subito alla superficie. Senza aspettare a lungo, poichè incominciavano a formarsi delle croste cristalline, separai completamente ed accuratamente il liquido sottostante acido, e decantai l'olio attraverso uno spesso filtro di lana di vetro, raccogliendolo in due pesafiltri tarati, uno molto largo e molto basso (1°), e l'altro meno largo e più alto (2°), che chiusi subito, pesai e l'uno e l'altro misi assieme aperti in un essiccatore a vuoto a buona tenuta, ripetendo di tempo in tempo le pesate sino a peso quasi del tutto costante.

Ecco i risultati d'analisi:

Campione 1.: olio impiegato gr. 1,1959; dopo 9 ore nel vuoto, come si è detto sopra, si ebbe la perdita in peso di gr. 0,1157; dopo altre ore 15 di gr. 0,0165; e dopo altre 8 di gr. 0,5013: perdita totale gr. 0,1235.

Il residuo si era subito solidificato: dopo l'ultima pesata pestato con acqua e lavato non conteneva notevole acidità, si scioglieva completamente in poco CS_2 e disseccato all'aria fuse a 55-56°.

Campione 2.: olio impiegato gr. 1,9516: nelle tre pesate successive fatte col medesimo intervallo di tempo che in 1., si ebbero le perdite successive gr. 0,1789; gr. 0,0049 e gr. 0,0011: perdita totale gr. 0,1849. Il residuo all'analisi si comportò come il precedente.

Perdita in peso:

trov. %: 1° 10,33; 2° 9,47.

per $C_{10}H_8.HNO_3-H_2O$ calc. : 9,42.

Ripetendo l'esperienza nelle medesime condizioni e prelevandone pure due campioni, di cui però uno andò perduto, ma aveva già dato dopo 14 ore di riposo nel vuoto una perdita in peso corrispondente a 8,86 %, per il campione rimanente ottenni i medesimi risultati. Difatti: olio impiegato gr. 1,9268: perdita in peso dopo 14 ore nel vuoto gr. 0,1885; perdita dopo altre 22 ore nel vuoto gr. 0,0043: perdita totale in peso gr. 0,1926, corrispondente a 10,01 %.

III. Nitrazione dell'α mononitronaftalina. — Impiegai l'α-mononitronaftalina preparata col mio metodo, cristallizzandola una sola volta dall'alcool. Era in bei cristalli aghiformi giallo rossastri p. f. 58,5-60°, completamente solubile in poco CS_2.

In un primo tentativo impiegai per gr. 5 di prodotto ben polverizzato gr. 30 d'ac. nitrico d. 1,40, che poi portai a gr. 50; ma nulla avvenne apparentemente, nè si notò alcun innalzamento di temperatura. Aggiunsi allora a poco a poco gr. 10 d'acido solforico puro: per l'idratazione di questo acido avvenne innalzamento di temperatura, che a poco a poco da 27°,5, quella iniziale, salì a 30-35-40°. Anche l'α-mononitronaftalina a 35° incominciò a fondere, a 40° era fusa: agitando per 10-15' la temperatura raggiunse un massimo di 41°, ed allora lasciando in riposo si separava un olio limpido, che si poteva credere ancora α-mononitro inalterata.

Continuando ad agitare la temperatura incominciò a scendere, e quando raggiunse 36° incominciarono a formarsi dei cristallini. Il liquido era diventato alquanto oscuro e la parte oleosa alquanto pastosa e più scarsa. Riscaldai a bagno maria di nuovo fino a 44°; ma la massa invece di fondere diventava sempre più pastosa, tanto che difficilmente la potei decantare nell'imbuto a rubinetto, ma non la potei affatto filtrare su lana di vetro. Per separarla completamente dalle acque madri acide la feci cadere su carta da filtro, l'agitai bene e poi la feci cadere in due pesafiltri tarati, che ritornai a pesare, e poi li misi a disseccare come nel caso precedente: rimase così la sostanza raccolta nei due campioni in due grumi spessi, pastosi.

I risultati ottenuti furono i seguenti :

1. Sostanza gr. 1. 1573: dopo 15 ore di riposo nel vuoto come al solito si ebbe una perdita di peso di gr. 0,0885 corrispondente a 7,64 %; ma la perdita continuò per parecchie ore successive (9 ore, 15 e 8) e quando divenne costante fu in tutto di gr. 0,2337.

2. Sostanza gr. 1,7666: dopo 15 ore di riposo nel vuoto si ebbe la perdita di gr. 0,1477, corrispondente a 8 36 %; ma anche in questo caso la perdita continuò e più a lungo che nel N. 1 (dopo altre 15 ore, 9, 15, 8, 15 8) sino a raggiungere la perdita totale di gr. 0,3618.

	Perdita in peso		
	trovata	calcolata per	
		$C_{10}H_6(NO_2)_2.H_2O-H_2O =$	7,62
1.	20,19	$C_{10}H_6(NO_2)_2.2H_2O-2H_2O =$	14,17
2.	20,46	$C_{10}H_6(NO_2)_2.3H_2O-3H_2O =$	19,85.

Il residuo ottenuto conteneva pochissima α-mononitronaftalina, separata con CS_2 e tutto il resto erano le due dinitronaftaline 1-5 e 1-8 con grande prevalenza della 1-5.

Le acque madri acide, che sembravano limpide, versate in acqua diedero un bel precipitato biancastro cristallino, alquanto abbondante costituito da begli aghi, che raccolti su filtro e disseccati all'aria non si sciolsero quasi affatto in soluzione d'idrato sodico al 5 % e lavati bene contenevano ancora tracce di α-mononitronaftalina, che separai per mezzo di CS_2, e la massima parte era il miscuglio delle due dinitro, che separai per ebollizione con acetone.

Ripetei altre due volte l'esperienza variando le condizioni; ma con risultati identici. Impiegai per gr. 5 di α-mononitronaftalina gr. 50 di ac. nitrico d. 1,40 e riscaldai lungamente a bagno maria agitando sino a 75-80°: anche ora a circa 35° incominciò il rammollimento a cui seguì la fusione. Durante il riscaldamento, tenendo il bulbo del termometro immerso non constatai mai alcun principio di reazione con innalzamento spontaneo di temperatura; il liquido diventava sempre più denso senza sensibile sviluppo di vapori nitrosi e la parte oleosa diminuiva ed a 75 80° sparì del tutto. Col raffreddamento della soluzione si formò un bel deposito giallo cristallino, contenente ancora pochissima α mononitronaltalina ed il resto era il miscuglio delle due dinitro-naftaline, separate come sopra.

Ripetendo questa esperienza impiegai gr. 10 di α-mononitronaftalina cristallizzata e polverizzata e gr. 150 di ac. nitrico d. 1,40. Col riscaldamento a bagno maria si ripeterono i medesimi fenomeni; ma limitai il riscaldamento sino a 65° perchè buona parte dell'olio incominciava a sparire, mentre il liquido acido si colorava sempre più in brunastro.

Lasciai poi raffreddare sino a 60°, decantai in imbuto a rubinetto, separai l'olio, lo filtrai su spesso strato di lana di vetro raccogliendolo in due pesafiltri a larga base e bassi, che coprii subito. L'olio vi rimase come tale ancora per alcuni minuti, lo potei perciò facilmente fare spargere a coprire tutta la superficie. Misi poi tutti e due i campioni nel vuoto nelle solite condizioni.

Ecco i risultati ottenuti :

1. Sostanza gr. 1,4218: perdita in peso totale (6 + 14 + 8 ore) gr. 0,2988.

2. Sostanza gr. 0,7441 : perdita in peso totale (6 + 14 + 8 ore) gr. 0,1678.

Perdita in peso trovata	1°.	21.01 %
	2°.	21,20 »

Il prodotto ottenuto anche in queste condizioni, sebbene del tutto oleoso, dà la medesima perdita in peso di quello ottenuto nella preparazione precedente, e corrisponde anch'esso alla formola di un triidrato delle dinitronaftaline. I residui ottenuti dopo le pesate anch'esse risultavano di tracce di α-mononitronaftalina e delle due dinitro 1-5 e 1-8.

IV. Preparazione industriale dell'α-mononitronaftalina. — Come ho accennato nell'introduzione, con l'aiuto della scoperta della formazione del prodotto oleoso, del quale soltanto ora ho dimostrato la costituzione e della sua coagulazione, potei subito trovare le condizioni più facili e più economiche per preparare l'α-mononitronaftalina in misura industriale. Occorreva cioè conseguire i due scopi del minimo consumo d'acido nitrico, che arreca con se immediatamente l'economia di logorio delle caldaie, col minore consumo di tempo ottenendo nitrazione completa e prodotto puro. Io non riferirò i pochi tentativi fatti con l'aiuto di quel fenomeno per raggiungere lo scopo. Mi limiterò a riportare che ho trovato che nella forma migliore conviene fare la prima preparazione versando a poco a poco 1 mol.—kg. di naftalina = kg. 128 su un miscuglio di acqua litri 75, ac. nitrico a 40 Be kg. 150 (1 ½ mol.) ed ac. solforico a 66 Be kg. 275 posti in una caldaia di ghisa, mnnita di buon agitatore, termometro e coperchio, montata a bagno maria, regolando le aggiunte di naftalina ed il raffreddamento esterno con l'acqua in modo da conservare la temperatura a 45-50°. Dopo 1 a 2 ore l'aggiunta è terminata.

Poco tempo dopo, circa mezz'ora, secondo la bontà dell'agitazione, l'olio prima formatosi si rapprende nei grumi giallo rossastri cristallini e la reazione è terminata. Si lascia raffreddare sino a circa 30° si si-

fona il miscuglio acido, raccogliendolo in damigiane per servire per le successive preparazioni (acido vecchio), si lava nella ealdaia stessa due volte il prodotto con acqua ordinaria che si asporta: poi si fa fondere, portandolo con acqua calda o corrente diretta di vapore acqueo 70-80°, e si sifona il prodotto fuso facendolo cadere o in stampi per metterlo direttamente in commercio come massa compatta cristallina, ovvero in un recipiente contenente acqua montato su carrello, nel quale si granula per usarlo direttamente in fabbrica per la riduzione o altro, dopo averlo leggermente compresso per asportarvi l'acqua se eccorre.

In questa ricetta (ricetta A) la mezza molecola in più del teorico d'acido nitrico si potrebbe eliminare. Conviene però impiegarla per compensare gli eventuali errori di pesata che lascierebbero della nattalina inalterata. E' evidente che l'acqua invece di aggiungerla come tale si può mettere impiegando nelle dovute proporzioni acido nitrico o ac. solforico più diluiti.

La seconda preparazione e tutte le successive si compiono impiegando sempre 1 mol.-kg. di naftalina polverizzata (= kg. 128) ed un miscuglio di acidi formato da kg. 100 di ac. nitrico a 40 Bè (1 mol.) e kg. 100 di ac. solforico a 66 Bè (1 mol. cioè la quantità teorica per assorbire la molecola di H_2O che si forma nella reazione) ed acido vecchio della precedente preparazione (vedi sopra) kg. 300. In queste condizioni il titolo dell'acido vecchio da una preparazione all'altra si mantiene sempte inalterato e quindi l'acido vecchio serve sempre per preparazioni continue numerose, fatte sempre con l'uso di questa seconda ricetta (ricetta B). Tutto il resto del processo in questa seconda preparazione ed in tutte le successive si svolge nel modo e con le norme indicate nella prima preparazione.

Delle quantità indicate in queste due ricette A e B si possono impiegare senza alcun inconveniente quantità multiple o sottomultiple, secondo la capacità dell'apparecchio di cui si dispone, conservando però inalterati i rapporti dei singoli ingredienti. In un giorno si possono eseguire comodamente due preparazioni nella medesima caldaia.

Palermo. — Istituto di Chimica generale. Agosto 1924.

FORESTI B. — Studio sulla catalisi per azione dei metalli suddivisi. — III. Calore di adsorbimento dell'idrogeno sul nichel.

I. Il calore sviluppato dall'adsorbimento dell'idrogeno da parte del nichel è stato oggetto solo in questi ultimi tempi di ricerche di pochi sperimentatori. E. K. Rideal [1] da alcuni dati ottenuti da misure della velocità di idrogenazione dell'etilene in presenza di nichel e di tracce di ossigeno, ha calcolato il calore molecolare di adsorbimento dell'idrogeno trovandolo uguale a circa 12200 cal.; A. W. Gauger e H. S. Taylor [2] da alcune isoterme da loro ottenute sperimentalmente con misure di adsorbimento eseguite sul sistema nichel-idrogeno a diverse temperature e a diverse pressioni, tentarono di applicare la nota equazione di Clapeyron per giungere indirettamente al calore molecolare di adsorbimento: essi trovarono un valore medio di 2500 cal. circa. Qualche mese dopo B. Foresti [3] comunicò alcuni dati riguardanti questo calore di adsorbimento, ottenuti direttamente impiegando un calorimetro di Bunsen e per quanto la quantità di nichel fosse scarsa e ben poche quindi risultassero le calorie sviluppate (2-3), l'Autore ottenne cal. 11500 circa quale media di valori abbastanza concordanti (scarto massimo dal valore medio $\pm$500 cal.). È da notare che le esperienze venivano fatte sul nichel vuotato mantenendo la temperatura a 0°.

Qualche tempo dopo il Taylor ritornò sull'argomento e in collaborazione con R. A. Beebe [4] comunicò pure il risultato delle sue misure dirette, ottenute adoperando un dispositivo calorimetrico diverso. Questi AA. si servirono di due campioni di nichel preparati circa nello stesso modo riducendo con idrogeno a 300° dell'ossido di nichel ottenuto dalla scomposizione ignea del nitrato. Il primo campione (gr. 28,5) adsorbiva idrogeno in ragione di 5,25 cc. per ogni cc. del metallo: il calore mol. di adsorbimento risultò essere di circa cal. 14300. Il secondo campione (gr. 26,4) adsorbiva idrogeno in ragione di 12,05 cc. per ogni cc. del metallo, mentre il calore di adsorbimento fu solo di 13500 cai. In ambo i casi il metallo veniva evacuato a 300°, mentre le esperienze calorimetriche si effettuavano a 0°. Se si procedeva

(1) J. Chem Soc., 121, 309 (1922). (2) J. Am. Chem. Soc., 45. 920 (1923).
(3) Questa Gazzetta, 53, 487 (1923). (4) J. Am. Chem. Soc., 46, 43 (1924).

ad una ricottura del nichel suddiviso, prolungata per una ventina di ore mantenendo la temperatura a 450°, si notava una forte diminuzione del potère adsorbente (di circa la metà in entrambo i casi), invece notevolmente aumentava il calore mol. di adsorbimento, essendosi ottenute per il primo campione quasi 21000 cal. e per il secondo circa 15500 cai. In conclusione secondo queste esperienze, il nichel di maggiore potere adsorbente, e quindi più attivo come catalizzatore era dotato di un calore di adsorbimento più debole, fatto questo che dagli AA. citati veniva posto in relazione — per quanto con una certa riserva — con la formazione di « complessi » meno stabili nel caso di catalizzatori più attivi. Il dispositivo sperimentale di cui si servirono gli AA. era costituito da un vaso di Dewar entro al quale veniva posto il catalizzatore. Il cilindro interno del recipiente portava un prolungamento dalla parte dell'imboccatura attraverso la quale penetrava un tubo di vetro di diametro più stretto e chiuso all'estremità situata in seno al catalizzatore. In questo tubo si poteva collocare un termometro di Beckmann in centesimi di grado. Con un mastice speciale veniva assicurata la tenuta tra i due tubi concentrici, mentre un rubinetto a tre vie permetteva di porre in comunicazione lo spazio, dove si trovava il nichel, con una pompa Toepler o con la buretta contenente l'idrogeno. Un altro rubinetto a due vie faceva comunicare l'intercapedine del vaso di Dewar con una pompa a vapore di mercurio o con l'ambiente esterno. Era cosi possibile procedere rapidamente ad una evacuazione spinta di questa parte dell'apparecchio che assicurava l'isolamento termico, o pure farvi penetrare l'aria quando invece si voleva ottenere l'effetto contrario. Attraverso il catalizzatore passava un sottile filo di platino iridiato di resistenza nota per mezzo del quale era possibile procedere alla taratura elettrica dell'apparecchio. La taratura veniva fatta facendo passare attraverso al filo una certa quantità di elettricità, equivalente quindi ad un noto numero di calorie, ed osservando in pari tempo l'aumento di temperatura corrispondente per mezzo del termometro: era cosi possibile determinare la capacità termica del sistema. Con i dati ottenuti da diverse esperienze preliminari, dove veniva misurata la velocità di raffreddamento di tutto il sistema riscaldato a differenti temperature iniziali, si ottenevano delle curve mediante le quali si potevano introdurre nei calcoli le necessarie correzioni dovute alle perdite di calore che si sarebbero verificate durante le esperienze. Di più l'idrogeno, passando dalla buretta (a temperatura di ambiente) nel calorimetro (a 0°), subiva un raffreddamento di cui si doveva tener conto nei calcoli, come pure altro calore veniva ceduto quando l'idrogeno passava, dilatandosi, nel calorimetro evacuato. Per queste correzioni si eseguirono esperienze

in bianco adoperando dell'azoto non adsorbibile dal nichel. Essendo lo azoto, da questo punto di vista, un gas fisicamente simile all'idrogeno, ogni effetto termico osservato quando l'azoto penetrava nel calorimetro veniva ritenuto equivalente alla correzione che si sarebbe dovuta apportare se si fosse sperimentato con l'idrogeno. Gli AA. non dicono se il calore molecolare di adsorbimento così calcolato dai dati sperimentali sia da intendersi a pressione o a volume costante. Ma poichè l'azoto non viene adsorbito, mentre avviene il contrario per l'idrogeno, i valori riportati dal Taylor e dal Beebe si devono riferire al calore molecolare di adsorbimento a pressione costante, Q_p. Ciò è bene porre in rilievo qualora si vogliano confrontare questi valori con quelli già da me riportati ([5]) e che si riferiscono al calore mol. a volume costante, Q_v. Poichè si può considerare trascurabile il volume dell'idrogeno adsorbito in confronto di quello occupato dallo stesso gas in condizioni ordinarie ed essendo la temperatura di esperienza 0°, cioè 273° assoluti, si vede subito che $Q_p - Q_v = RT$, cioè i dati del Taylor per essere confrontati con i miei, devono essere diminuiti di poco più di 500 cal. (542 cal.). Ma anche tenendo conto di questa differenza, i valori riportati dal Taylor superano quelli riportati da me di non meno 1500 cal. fatto che non può certo imputarsi ad errori sperimentali. Ora la differenza sostanziale che si verificava nel modo di eseguire le esperienze consisteva nel fatto delle differenti temperature di evacuazione, poichè io evacuavo il nichel a 0°, mentre il Taylor a 300°.

Pensai che da questa circostanza dovessero dipendere le discordanze notate e pertanto ritenni opportuno riprendere le esperienze per constatare la verità di quanto avevo supposto. D'altra parte, se in luogo di ritenere la superficie adsorbente del metallo suddiviso formata da centri adsorbenti della stessa forza, si fosse supposto che alla superficie si trovassero centri le cui attività diverse fossero comprese tra due limiti determinati di diversa potenza ([6]), si poteva prevedere che l'aumento della temperatura di evacuazione non solo avrebbe prodotto una maggiore eliminazione di molecole gassose dalla superficie del metallo, ma che col crescere della temperatura riuscissero a staccarsi dal metallo quelle molecole via via più fortemente adsorbite e alle quali pertanto si doveva attribuire un maggiore effetto termico quando

([5]) Loc. cit. ([6]) Cfr. a questo proposito quanto è asserito da *R. N. Pease*, (J. Am. Chem. Soc., **45**, 2296 (1923) a proposito della possibilità di applicare alle isoterme di adsorbimento dell'idrogeno, ossido di carbonio, etilene, sul rame, l'equazione proposta dal *Langmuir* (J. Am. Chem. Soc., **38**, 2221 (1916). V. anche *A. W. Gauger* e *H. S. Taylor*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 930 (1923).

di nuovo venissero adsorbite. Alle attività dei centri, crescenti in modo quasi continuo da un valore minimo ad uno massimo, dovevano corrispondere pure diversi sviluppi di calore quando questi centri venivano saturati dalle molecole di idrogeno adsorbite. Ciò ammesso era da aspettarsi che a seconda delle temperature di evacuazione del metallo si dovessero osservare, oltre che adsorbimenti crescenti con la temperatura, anche calori di adsorbimento crescenti con questa, giacchè le molecole eliminate dal metallo a più alta temperatura dovevano essere quelle dotate di minore tensione di sublimazione e alle quali doveva corrispondere un maggiore calore latente di reazione. A questo proposito è istruttivo riportare alcuni dati che si riferiscono alle tensioni di scomposizione di ammoniacati, dove ad una molecola di un sale può addizionarsi un numero diverso di molecole di ammoniaca, e porli in confronto con i vari calori di reazione. Il cloruro nicheloso [7] p. e. può legarsi con una, due e sei mol. di NH_3. Sperimentalmente si è osservato che il calore di addizione, riferito ad una molecola di NH_3, va diminuendo col crescere della quantità dell'ammoniaca che si addiziona; cioè la prima mol. di NH_3 e che dà luogo al composto $NiCl_2.NH_3$, si addiziona sviluppando 21,6 cal.; la seconda ($NiCl_2.2NH_3$) 19 cal. e per ognuna delle altre quattro ($NiCl_2.6NH_3$) 14,5 cal. In pari tempo va aumentando notevolmente la tensione di scomposizione: infatti i tre composti dimostrano una stessa tensione (710 mm), rispettivamente alle temperature di 373°, 311° e 175°. Analoghe osservazioni si possono fare su sali che possono cristallizzare con un numero variabile di molecole di acqua. Il cloruro di stronzio [8], p. e. dà luogo agli idrati $SrCl_2.H_2O$, $SrCl_2.2H_2O$, $SrCl_2.6H_2O$ sviluppando rispettivamente e complessivamente 5,26, 9,06, 18,44 cal., mentre la tensione di vapore va crescendo con il numero delle molecole di acqua che si addizionano al sale. Risulta dunque che le varie molecole di ammoniaca o di acqua che possono unirsi con un determinato sale non si possono trovare tutte nelle stesse condizioni, e che col crescere dell'effetto termico, più forti legami si stabiliscono se, come pare giusto ammettere, la forza di questi legami cresce col diminuire della tensione di scomposizione.

Se dunque in base a queste considerazioni si poteva spiegare un eventuale aumento del calore di adsorbimento col crescere della temperatura di evacuazione del metallo, appariva assai strano il fatto notato dal Taylor e dal Beebe, che sottoponendo il nichel ad una ricottura a 450°, il calore di adsorbimento subisse un notevole aumento. Infatti la

(7) *W. Biltz* e *B. Fetkenheuer*, Z. anorg. allgem. Chem., **83**, 168 (1913).
(8) V. *Landolt-Börnstein*. Tabellen. 897 (1912).

ricottura del metallo produce visibilmente un restringimento ed uno irrigidimento della massa che, da prima polverulenta e senza forma propria, acquista con la ricottura una forma simile (ma di dimensioni minori) a quella del recipiente che la contiene. Ciò sta ad indicare che le minute particelle del metallo si sono in qualche punto « saldate » tra loro in modo da poter costituire una massa ancora spugnosa, ma dotata di una certa consistenza: tale fatto produce naturalmente una diminuzione della superficie e quindi del potere di adsorbimento del metallo. D'altra parte il Pease (loc. cit.) ha osservato che la diminuzione dell'attività catalitica del rame nella idrogenazione dell'etilene. è parallela alla diminuzione del potere adsorbente qualora il metallo venga avvelenato con mercurio: lo stesso avviene sottoponendo il rame ad una ricottura. L'A. osservando che il potere catalitico diminuisce nelle stesse proporzioni del potere adsorbente solo alle basse pressioni, trae la conclusione che l'attività catalitica sia in relazione coi centri più fortemente adsorbenti. Di più la ricottura deve condurre ad una saturazione reciproca e più o meno completa dei centri più attivi: tali centri devono essere costituiti da quegli atomi che si trovano nelle regioni di maggior curvatura sulla superficie metallica: cioè, come l'A. pittorescamente si esprime, l'attività catalitica si deve esercitare sulle « cime » e non in fondo alle « valli ».

Ora qui occorre rilevare che queste conclusioni sono in aperto contrasto con quelle dedotte dal Taylor e dal Beebe, secondo i quali i centri più deboli, cioè capaci di dare complessi labili con l'idrogeno, dovevano essere quelli dai quali dipendeva il potere catalitico del catalizzatore. Ma la ricottura produce oltre che una diminuzione della superficie, una distruzione più o meno completa dei centri più attivi o invece si tende ad una specie di « livellamento » delle forze dei vari centri? Sembra più probabile il secondo fatto, giacchè gli atomi metallici dei centri più attivi, cioè dotati di maggiore energia superficiale possiedono una tensione di sublimazione maggiore, di modo che l'effetto della ricottura può considerarsi come una lenta sublimazione degli atomi più attivi che si trovano sulle « cime », per condensarsi sugli atomi meno attivi che si trovano nelle « valli ». La ricottura tenderebbe dunque a diminuire le « accidentalità » della superficie metallica. Il fatto sperimentale accertato dal Taylor e dal Beebe appariva per ciò assai strano, poichè non si poteva capire come mai la ricottura, che secondo loro aveva per effetto l'aumento del calore di adsorbimento, dovesse o aumentare il numero o la forza dei centri più attivi, o far sparire soltanto dalla superficie metallica dei centri meno attivi. Secondo il mio modo di vedere la ricottura avrebbe se mai, fatto diminuire il

calore di adsorbimento, ma non mai l'avrebbe fatto crescere; oppure ritenendo che la distruzione dei centri più attivi venisse all'incirca compensata da quella dei centri meno attivi, il calore di adsorbimento avrebbe tuttavia potuto rimanere costante anche dopo la ricottura.

II. Prospettata così la questione, ritenni necessario, per chiarire le cose, procedere ad ulteriori esperieuze al fine di studiare la eventuale relazione tra temperatura di evacuazione e calore di adsorbimento e inoltre l'effetto su questo della ricottura del nichel suddiviso. Nelle misure calorimetriche mi servii ancora di un calorimetro di Bunsen e le ricerche furono estese a due campioni di nichel entrambi ottenuti per riduzione con idrogeno dell'ossido ricavato per scomposizione ignea del carbonato. Il primo (gr. 2.435) era stato ottenuto per riduzione a 300°, mentre per il secondo (gr. 8.929) la temperatura di riduzione si aggirò intorno ai 350°. I risultati ottenuti evacuando il nichel a diverse temperature furono conformi a quanto avevo supposto, che cioè l'aumento della temperatura di evacuazione avesse per effetto di far crescere il calore molecolare di adsorbimento. Qui sotto riporto i valori medii ed arrotondati di Q_v ottenuti da 36 misure eseguite complessivamente sui due campioni. I dati relativi sono riuniti in un'altra tabella riportata più avanti.

Temperatura di evacuazione	Idrogeno adsorbito per 1 cc. di Ni cc. a 0° e 760 mm.	Q_v	*Note*
300°	57.8	15800	**Campione I**
200°	41.8	15375	
100°	18.8	13575	
0°	8,2	10465	
304°	45.6	15680	**Campione II**
240°	32 5	15400	
190°	25.65	15190	
145°	18.3	13570	
120°	15.5	12460	
90°	12.4	11710	
0°	4.8	10915	

I dati che si riferiscono ai due campioni sono tra di loro in buon accordo specialmente per le misure fatte su nichel evacuato a 0° e a 300°. Invece si notano sconcordanze non trascurabili tra le misure che si riferiscono a temperature intermedie: p. e. il calore di adsorbimento

del campione I a 100° è notevolmente superiore (di circa 1000 cal.) a quello del campione II vuotato a 120°. Così pure i dati concernenti le misure a 0° sono, per i due campioni, un po' inferiori a quello già da me comunicato in una nota precedente (loc. cit.) e cioè 11500 cal. circa: si deve però notare che nel caso presente le esperienze su nichel vuotato a 0° erano fatte dopo tutte le altre, cioè quando il nichel poteva aver subito delle trasformazioni in seguito al prolungato riscaldamento cui era sottoposto durante l'evacuazione. Infatti sottoponendo il II campione appena ridotto a misure eseguite sul metallo vuotato a 0° (vedi avanti esperienze 15 e 16) ottenni per Q_v circa 11570 cai. con un adsorbimento per 1 cc. di metallo di circa 6 cc. di idrogeno; invece lo stesso campione, dopo di avere servito a più di 15 misure fatte a temperature superiori, mostrava un adsorbimento minore (poco meno di 5 cc.) mentre il calore di adsorbimento diminuiva di circa 500 cal. (10915 cal.). L'effetto della ricottura si delineava pertanto in senso sfavorevole a quanto Taylor e Beebe avevano notato. Le esperienze eseguite in seguito sul nichel ricotto non confermarono affatto quanto era stato riscontrato da questi AA., ricocendo il metallo per una ventina di ore e a 450°. L'effetto sul calore di adsorbimento fu di una piccola diminuzione, che poi raggiunse circa 1000 cai. quando la ricottura venne prolungata per molte ore ad una temperatura compresa tra 450° e 500°. Ecco i dati ottenuti:

Temperatura di evacuazione	Idrogeno adsorbito per 1 cc. di Ni cc. a 0° e 760 mm.	Q_v	*Note*
			Campione I
300°	26,9	15230	dopo ricottura a 400°-420° per ore 13
300°	23.8	15055	» » a 430°-450° » » 14
300°	20,3	14500	» » a 450°-470° » » 65
			Campione II
306°	23.25	14800	dopo ricottura a 430°-470° per ore 60
145°	12.85	13000	» » a 430°-470° per ore 60
0°	4,08	10175	» » a 430°-470° per ore 60

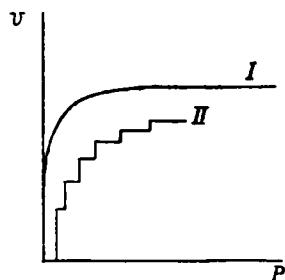
I risultati sperimentali da me conseguiti conferiscono un alto grado di probabilità all'ipotesi che la superficie del nichel suddiviso — e quasi certamente anche quella degli altri metalli che si trovano nelle stesse condizioni — sia costituita da centri adsorbenti di diversa forza e che

l'attività catalitica dipenda da quei centri capaci di adsorbire i gas trattenendoli con maggiore robustezza di legami, contrariamente a quanto affermano il Taylor e il Beebe tenendo conto delle loro misure.

Sarebbe prematuro volere trarre altre conclusioni, ma è evidente che nuove esperienze potranno essere fatte per constatare l'effetto sul calore di adsorbimento di una ricottura o di un avvelenamento tali da distruggere o quasi il potere catalitico del metallo, e che le stesse esperienze potranno essere estese ad altri metalli catalitici per vedere se questa loro misteriosa attività offra dei punti di contatto tali che si possa stabilire qualche regola di indole generale.

III. Ammesso dunque che le molecole di idrogeno ricoprenti la superficie adsorbente del metallo non si trovino tutte nelle stesse condizioni e posseggano diversa « tensione di vapore », cioè che i centri saturati formino « complessi » di tensione di scomposizione diversa ma variante in modo pressocchè continuo da un minimo ad un massimo determinati, si può osservare che, fissata una temperatura ed una pressione, il sistema nichel-idrogeno sarà superficialmente composto da un certo numero di centri saturati (cioè quelli aventi una tensione di scomposizione minore della pressione in cui si trova il sistema alla temperatura fissata) di un centro o più dotati di una tensione di scomposizione uguale alla pressione del sistema, e da un altro numero di centri non saturati. E' chiaro che considerate le cose in questo modo si dovrebbe realizzare un equilibrio completo o monovariante; infatti per variazioni anche minime di uno dei fattori dell'equilibrio il sistema viene completamente trasformato, cioè sostituito da un altro. Se si aumenta o si diminuisce la pressione il centro o i centri che prima facevan parte dell'equilibrio, vengono — per così dire — eliminati nel senso che vengono saturati stabilmente o liberati completamente dalle molecole del gas; lo stesso dicasi per la temperatura. Cioè i centri che spariscono non dal sistema ma dall'equilibrio, vengono sostituiti da altri che si trovano ad avere, a seconda del senso della trasformazione cui sottoponiamo il sistema, tensioni di scomposizione immediatamente minori o maggiori di quella del centro inizialmente considerato. In conclusione si avrebbe globalmente a che fare con un equilibrio incompleto (giacchè varia, in seguito ad una trasformazione, la composizione della fase costituita dal metallo che ha adsorbito il gas), equilibrio risultante però dallo sparire e dal comparire di tanti equilibri completi quante sono le categorie secondo le quali possiamo distribuire i centri attivi secondo la loro energia di superficie.

Se sperimentalmente si determinano le isoterme di adsorbimento nichel-idrogeno, che esprimono il variare del volume del gas adsorbito

con la pressione, si ottengono delle curve del tipo *I*, qualitativamente previste dalla nota relazione del Langmuir. Secondo W. D. Bancroft (⁹) curve di tale forma stanno ad esprimere il formarsi di una serie continua di soluzioni solide o di adsorbimenti, mentre si sa che curve del tipo II si ottengono, p. e., nella dissociazione di un sale idrato con diverso numero di molecole di acqua. Il Gauger e il Taylor mettono in rilievo (loc. cit.) la differenza tra la forma delle due curve; la prima è continua ed è caratteristica degli adsorbimenti, la seconda discontinua e sta ad indicare la formazione di composti. La mancanza della discontinuità che si nota nella curva I starebbe ad escludere la formazione di composti nei fenomeni di adsorbimento. Ora, mi pare, che la I possa considerarsi il limite a cui tende una curva di tipo II, qualora molto grande sia la quantità dei composti che possono formarsi e molto piccola la variazione della tensione di scomposizione quando si passa da uno di questi composti a quello successivo. Non mi sembra dunque il caso che si debba fare una netta distinzione tra le curve I e II, potendosi ritenere che i fenomeni di adsorbimento siano la risultante del formarsi di una serie di composti per saturazione dell'affinità residua dei vari centri adsorbenti che affiorano alla superficie del reticolo con le valenze secondarie delle molecole gassose adsorbite.

Poichè gli equilibri di adsorbimento non sono completi, è chiaro che a questi non è possibile applicare la equazione del Clapeyron:

$$\frac{d l_n P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

la quale, integrata, può permetterci di calcolare, dalla variazione della tensione di vapore P in funzione della temperatura assoluta T, il valore λ che nel nostro caso sarebbe rappresentato da Q_p. Infatti il Gauger e il Taylor procedendo in tal modo, ottennero per Q_p valori troppo bassi in confronto di quelli dedotti sperimentalmente: cioè circa 2500 cal. Nel caso qui considerato occorre invece applicare l'isocora del Van t'Hoff:

$$\frac{d l_n K}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

(⁹) **Applied Colloid Chemistry Mc. Graw-Hill Book Co., New York 34 (1921).**

e per questo occorre conoscere il variare della costante di equilibrio K in funzione della temperatura assoluta T, per potere calcolare Q_v. Ora nei fenomeni di adsorbimento, K può essere uguagliata al rapporto tra le concentrazioni che competono al gas che si trova nella fase gassosa e nella fase condensata. Mentre è facile conoscere la prima è impossibile conoscere la seconda poichè non si può ritenere « a priori » che il gas sia uniformemente distribuito nella massa metallica. Si può girare l'ostacolo, considerando non più le isoterme di adsorbimento, ma le isostere dove, tenendo costante la quantità di gas adsorbito rispetto ad una quantità fissa del corpo adsorbente, si determina il variare della pressione con la temperatura ([10]).

Infatti il Taylor e il Beebe (loc. cit.) riconoscono l'errore e rifanno i conti sostituendo alle pressioni di saturazione, quelle pressioni alle quali a diverse temperature venivano adsorbite, per ugual peso del metallo, uguali quantità di gas.

Questi dati venivano dedotti, per quanto non troppo esattamente, dalle isoterme di adsorbimento già riportate nella nota di Gauger e Taylor, e nel miglior caso si ottenevano circa 13.000 cai.. in buon accordo con i loro dati sperimentali. Ma il variare della pressione in funzione della temperatura dipende solo dal variare della concentrazione del gas? Cioè il rapporto delle due pressioni che corrispondono alle due temperature considerate è uguale al rapporto delle concentrazioni del gas?

Evidentemente no, poichè (tenendo costante il volume) la pressione del gas varia con la temperatura mentre la sua concentrazione rimane inalterata. Allora, potendo porre:

$$C = \frac{p}{RT}$$

per due temperature T_2 e T_1, cui corrispondono le due pressioni $p_2 p_1$ e le concentrazioni c_2 c_1 avremo:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{p_1}{RT_1} \\ c_2 &= \frac{p_2}{RT_2} \end{aligned} \quad \text{da cui} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2}\frac{T_2}{T_1}$$

([10]) Cfr. *Freundlich* « Kapillarchemie » 181 e segg. (1922).

Quindi la relazione che si può dedurre dalla isocora del Van't'Hoff integrata diventerà:

$$Q_v = 1{,}99 \times 2{,}303 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2}$$

Dalle isoterme del Gauger e Taylor ho potuto dedurre i seguenti dati che riunisco qui sotto e in base ai quali ho calcolati i valori di Q_v.

T_2	T_1	H_2 adsorbito cc.	P_2	P_1	Q_v
			mm. Hg		
578	491	5	136	8.35	16900 (18100)
491	457	6	27	4,7	21900 (23000)
»	»	7	140	27,—	21000 (21600)
457	353	7,8	110	10,—	6600 (7400)
353	298	7,4	22,3	7.4	3550 (4200)

I numeri tra parentesi si riferiscono a Q_v calcolato come hanno fatto il Taylor e il Beebe.

I valori di Q_v entro a diversi intervalli di temperatura variano crescendo rapidamente col crescere della temperatura stessa per giungere ad un massimo compreso tra $t_2 = 218^0$ e $t_1 = 184^0$, per poi diminuire tra 305° e 218°.

Ora poi conviene richiamare l'attenzione su alcune considerazioni che si possono trarre dai miei risultati sperimentali e comunicati nella presente nota. I vari valori devono intendersi come valori medi corrispondenti alle molecole che vengono eliminate dal metallo entro i vari intervalli di temperatura, intervalli che hanno per limite minimo sempre 0° e per limite massimo temperature via via crescenti fino verso i 300°. È stato p. e. constatato che con il I campione vuotato a 300° si è ottenuto $Q_v = 15800$ cal., numero che deve essere risultante dai vari Q_v tra loro diversi e che corrispondono alle molecole che vengono eliminate dal metallo alle temperature intermedie tra 0° e 300°.

A 0° vengono eliminate 8,2 cc. cui corrisponde $Q_v = 10465$, mentre a 100° si eliminano 18,8 cc. dove $Q_v = 13575$. Ora se si vuol conoscere il valore medio di Q_v per le molecole che vengono eliminate tra 0° e 100° bisogna non tenere conto del gas eliminato a 0°, ma solo di quello eliminato a partire da 0° e che sarà: 18,8-8,2 = 10,6 cc.

Poichè il numero dei cc. è proporzionale al numero delle molecole, il calore molecolare medio tra 0° e 100° sarà:

$$\frac{18.8 \times 13575 - 8.2 \times 10165}{10,6} = 16000$$

Così si sono potuti calcolare i valori di Q_v entro intervalli più ridotti di temperatura e si ottennero i dati:

Intervallo di temperatura	Q_v	Campioni
0°—100°	16000	Campione I
100°—200°	16800	»
200°—300°	16950	»
0°— 90°	12200	Campione II
90°—120°	15400	»
120°—145°	19600	»
145°—190°	19200	»
190°—240°	17800	»
240°—304°	16350	»

Mentre nel I campione Q_v cresce lentamente con la temperatura da 100° a 300°, e subisce un forte aumento nell'intervallo 0°-100°, nel II campione le cose sono alquanto diverse, poichè si nota un intervallo di temperatura (120°-145°) dove Q_v acquista il valore massimo di 19600, per poi discendere verso i 300° a 16350. E' opportuno osservare che anche i dati precedentemente calcolati dalle isoterme del Taylor mostrano un andamento qualitativamente analogo.

Certo appare strano un comportamento siffatto che cioè il Q_v consegua ad una certa temperatura un valore massimo, mentre per quanto fu discusso, Q_v dovrebbe continuamente crescere con la temperatura. Ma occorre notare che le esperienze fatte venivano ad essere complicate da diversi fattori, tra i quali, importante, il fatto che la massa polverulenta del metallo ha solo una parte della superficie in diretto contatto con la fase gassosa, mentre a mano a mano che ci si spinge nell'interno della massa stessa le vie per giungervi diventano sempre più tortuose. Per questo gli equilibri di adsorbimento si raggiungono con lentezza tanto più considerevole, cioè lentamente viene eliminato il gas dal metallo come pure lentamente viene riassorbito, quanto più ci si spinge entro alla polvere metallica, mentre per il meccanismo cinetico secondo il quale consideriamo questi fenomeni di adsorbimento,

lo stato di equilibrio dovrebbe essere raggiunto con grande rapidità. Entro alla massa polverulenta del metallo devono esistere dei piccoli spazi tra un granello e l'altro dove il gas, non potendo diffondersi attraverso la massa con sufficiente rapidità, mantiene per un certo tempo delle pressioni che sono superiori a quella esterna e per questo l'equilibrio raggiunto ad una data pressione e temperatura dalla superficie metallica nella immediata vicinanza del gas soprastante (la cui pressione è direttamente misurabile) non può essere uguale agli equilibri corrispondenti alle parti interne della massa polverulenta, cioè essi, vengono a trovarsi in ritardo rispetto alla superficie, diciamo così, « esterna ».

Se aumentiamo la temperatura di evacuazione, eliminiamo più molecole gassose dalla superficie « esterna » ma in pari tempo facilitiamo la diffusione del gas che si trova nell'interno della massa polverulenta e più rapidamente le pressioni dei vari spazi dove esiste equilibrio tra gas assorbito e gas libero, tendono ad uguagliarsi. Quindi a mano a mano che la temperatura di evacuazione del metallo aumenta vanno si liberandosi gradatamente i centri che costituiscono la superficie « esterna » dotati di calori di adsorbimento via via crescenti, ma poi, a cominciare da un certo valore della temperatura, per l'aumentata velocità di diffusione che produce una diminuizione di pressione negli spazi interni, possono liberarsi sempre in maggior numero quei centri di minore calore di adsorbimento che, se fossero stati sulla superficie « esterna », avrebbero eliminato l'idrogeno ad una temperatura più bassa. Per questa specie di sfasamento, viene esercitata sul calore di adsorbimento dal crescere della temperatura, un'azione compensatrice tale che può risolversi anche in una diminuzione del calore di adsorbimento stesso. Si potrà osservare che il campione I non presenta un massimo di Q_v in un certo intervallo di temperatura, ma d'altra parte si nota che essendo il campione I in quantità notevolmente minore in confronto del campione II mentre le fiale adoperate nelle varie esperienze e che li contenevano, avevano lo stesso diametro, l'effetto sopramenzionato si doveva ridurre manifestandosi soltanto come un'azione moderatrice sul crescere del calore di adsorbimento con la temperatura. Di più gli intervalli tra le temperature di evacuazione erano notevolmente minori nel II campione e quindi più facile l'avvertire l'irregolarità. Riconosco tuttavia che queste considerazioni devono essere accolte con una certa riserva. D'altra parte per il momento non saprei quali altre spiegazioni dare al fatto che ad un « optimum » di temperatura corrisponde un massimo del calore di adsorbimento a meno che ciò sia da imputarsi ad errori anche di non grande entità dipendenti dalle condizioni e dalle modalità di esperienza.

PARTE SPERIMENTALE.

In queste misure mi sono servito dello stesso dispositivo già descritto a proposito delle esperienze eseguite per determinare Q_v dell'idrogeno adsorbito da nichel evacuato a 0° (loc. cit.). Così pure si mantenne lo stesso procedimento per il calcolo dei calori di Q_v. Col campione II si dovette adoperare un apparecchio simile a quello già usato dove la buretta da 25 cc. graduata in ventesimi di centimetro cubo, fu sostituita da un'altra da 100 cc. e graduata in quinti di cc. Anche in questo caso la lettura si faceva con un cannocchiale, potendosi così apprezzare il centesimo di centimetro cubo ed essere sicuri dell'uguale altezza delle due colonne di mercurio contenute nella buretta e nel tubo a livello. Tanto per avere un'idea del grado di esattezza delle misure volumetriche del gas, basta osservare i valori ottenuti nella determinazione del volume della fiala per via gasometrica, metodo di misura che già descrissi a suo tempo.

Vol. della fiala:

I.	cc. 21.304	media	dove si vede che lo scarto del valore medio
II.	» 21.299	21,299	non supera il centesimo di cm³.
III.	» 21.293		

Il calorimetro di Bunsen fu pure il medesimo: si ebbe però cura di sottoporre la scala ad un ulteriore controllo procedendo ad un'altra taratura. Mentre era stato trovato che ogni divisione della scala corrispondeva a calorie 0,642, nella seconda taratura si ottennero per ogni divisione cal. 0,6449 come media dei valori ottenuti da esperienze eseguite, con 3 diverse fiale di vetro ripiene di acqua e scaldate a 100°.

1.	0,6446	4.	0,6451
2.	0,6451	5.	0,6449
3.	0,6448	6.	0,6451

Tale lieve divergenza non è da imputarsi ad errori sperimentali, ma al fatto che il volume del capillare subisce col tempo delle piccole variazioni. Altre scale graduate in uso in questo Laboratorio hanno mostrato un comportamento analogo.

L'idrogeno puro si ottenne per scomposizione elettrolitica (con elettrodi di nichel) di una soluzione concentrata di soda caustica. Il gas prodotto si faceva passare su calce sodata, indi, privato delle tracce di ossigeno con rame arroventato, si faceva passare nuovamente su calce sodata, poi su cloruro di calcio per seccarlo.

Anche in queste esperienze il nichel suddiviso lo si preparò per riduzione dell'ossido di nichel ottenuto dal carbonato del metallo secondo il seguente procedimento. Il carbonato basico di nichel ($5NiO.2CO_2.xH_2O$) veniva scaldato in istufa a 200° circa fino a peso costante per eliminare della anidride carbonica e la maggior parte dell'acqua: la composizione del sale diventava $3NiO.CO_2 3H_2O$. Indi era nuovamente scaldato in forno elettrico in corrente di aria secca e priva di anidride carbonica fino a che cessava lo sviluppo di quest'ultimo gas. Si otteneva così una polvere soffice e assai polverulenta pressocchè nera, contenente circa il 70 % di nichel mentre se fosse stato ossido nicheloso puro doveva contenere il 78,58 %. Riducendo la polvere nera così ottenuta in corrente di idrogeno intorno a 300°, si ricavava del nichel assai polverulento e dotato di un forte potere adsorbente, cioè capace in certi casi di adsorbire quasi 80 cc. di idrogeno per 1 cc. del metallo, mentre i vari campioni dello stesso metallo preparati in questi ultimi tempi dal Taylor e collaboratori e precedentemente da altri sperimentatori presentano un potere adsorbente notevolmente minore.

AUTORI	cc. di idrogeno adsorbito per 1 cc. metallo
Neumann e Streintz (11)	16.9.—17,6
Hempel e Thiele (12)	9
Baxter (13)	2—10
Sieverts (14)	0,18 (a 200°)
Mayer e Altmayer (15)	50
Taylor e Burns (16)	4 (a 25°)
Gauger e Taylor (17)	5,2 (a 25°)
Beebe e Taylor (18)	5.2—12 (a 0°)

(11) **Monatsh.**, 12, 675 (1891). (12) **Z. Anorg. allgem. Chem.**, **11**, 93 (1896) (13) **J. Am. Chem. Soc.**, **22**, 351 (1899). (14) **Z. physikal. chem.**, **60**, 129 (1907). (15) **Ber.**, **41**, 3062 (1908). (16) **J. Am. chem. Soc.**, **43**, 1273 (1921). (17) **J. Am. chem. Soc.**, **45**. 920 (1923). (18) **J. Am. chem. Soc.**. **46**, 45 (1924).

Troost e Hauteteuille ([11]) per nichel suddiviso evacuato a 500° trovano fino 100 cc. di idrogeno adsorbito. Probabilmente evacuando alla stessa temperatura il nichel da me ottenuto si otterrebbe anche più di di 100 cc. Riducendo l'ossido a temperatura di 350° circa (campione II) notevolmente diminuiva anche il potere adsorbente (circa 45 cc.).

Nella seguente tabella riunisco i dati calorimetrici ottenuti nelle mie esperienze:

Esperienze	Idrogeno adsorbito cc. a 0° e 760 mm.	Calorie dovute all'adsorbimento	Qv	Idrogeno adsorbito per 1 cc. di nichel cc.	Pressione di esperienza mm. Hg.	Temperatura di evacuazione	NOTE
1	21.47	16.055	16175	77.5	0.005	300°	**Campione I**
2	16.02	11.768	15931	57.8	»	»	
3	15.96	10.878	15656	57.7	»	»	
4	12.47	8.745	15188	45.—	0.02	200°	
5	11.44	8.192	15516	41.3	0.02	»	
6	10.85	7.718	15414	39.2	0.03	»	
7	5.232	3.326	13718	18.9	0.015	100°	
8	5.182	3.228	13430	18.7	0.025	»	
9	2.273	1.112	10460	8.2	0.01	0°	
10	2.263	1.111	10469	8.15	0.02	»	
11	7.464	5.249	15230	26.9	0.005	300°	**Ricotto a 400°-420° per ore 13**
12	6.591	4.584	15055	23.8	0.008	»	» a 430°-450° » 14
13	5.784	3.856	14283	20.85	0.005	»	» a 450°-470° » 65
14	5.484	3.707	14615	19.8	0.006	»	» » » »
15	6.682	3.557	11395	6.6	0.07	0°	**Campione II**
16	5.762	3.156	11741	5.7	0.07	»	
17	46.947	33.83	15620	46.2	»	304°	
18	45.65	33.14	15730	45.—	»	»	
19	33.28	23.79	15486	32.8	0.07	240°	
20	32.66	23.08	15306	32.15	0.075	»	
21	26.46	18.607	15223	26.1	0.07	196°	
22	25.61	17.92	15150	25.2	0.08	»	
23	17.73	11.067	13450	17.45	0.08	145°	
24	19.48	12.363	13688	19.2	0.07	»	
25	16.—	9.231	12397	15.75	0.072	120°	
26	15.49	9.032	12524	15.25	0.07	»	
27	12.33	6.833	11885	12.15	»	90°	
28	12.80	6.891	11531	12.6	0.065	»	
29	5.075	2.573	10820	5.—	0.07	0°	
30	4.64	2.386	10980	4.57	»	»	
31	23.84	16.361	14848	23.4	0.06	306°	**Ricotto a 430°-470° per ore 60**
32	23.59	16.12	14783	23.1	0.07	»	» » »
33	13.02	7.942	13106	12.75	0.072	145°	» » »
34	13.25	7.928	12876	13.—	0.07	»	» » »
35	4.21	2.025	10246	4.13	0.07	0°	» » »
36	4.09	1.948	10102	4.02	0.075	»	» » »

([11]) Compt. rend., **80**, 788 (1895).

Le pressioni indicate si intendono riferite alla temperatura di evacuazione, poichè lasciando raffreddare a 0° il nichel evacuato fino ai centesimi di millimetro di mercurio, la pressione fortemente discendeva potendosi raggiungere, nei casi migliori, anche 0,0001 mm. Per questa ragione il raffreddamento della massa metallica polverulenta avveniva assai lentamente e per questo prima di compiere l'esperienza calorimetrica dovevo lasciare la fiala immersa nel calorimetro a 0° per molte ore (14-16) per essere sicuro di avere raggiunto l'equilibrio termico. Nel I campione, data la sua minore quantità, bastavano anche solo 5 o 6 ore. Il Taylor per ovviare a questo inconveniente, che faceva perdere del tempo notevole, introduceva nella fiala contenente il nichel evacuato qualche cc di azoto per rendere la massa più conduttrice. Così ogni esperienza completa richiedeva 5 ore. Nel mio caso invece, pure utilizzando la notte per il raffreddamento del metallo, non potevo fare più di una misura al giorno.

L'esperienza calorimetrica propriamente detta aveva una durata che era in relazione, sia con la quantità di idrogeno, sia con ia temperatura di evacuazione. Con l'aumentare di questa, veniva cresciuta la quantità di idrogeno eliminata dall'interno della massa metallica e quindi occorreva più tempo perchè parte dell'idrogeno venisse poi riassorbito. Nel II campione occorrevano da 35' a 40' qualora si fosse evacuato a 300°, mentre a 0° bastavano circa 15'. La ricottura produceva pure una diminuizione della porosità della massa, giacchè con lo stesso campione bastavano rispettivamente 20' e 10' circa.

Ringrazio il dottor Virgilio Bolcato che diligentemente m'aiutò ad eseguire parte delle misure riportate.

Parma. — Istituto di Chimica gen. della R. Università. Agosto 1924.

GASTALDI C. — Acidi α-chetoformidrossammici e derivati. (Nota X)

Le ricerche che espongo in questa Nota si riferiscono alle due forme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico; esse quantunque incomplete, permettono di trarre alcune conclusioni di un certo interesse, che saranno accennate nella trattazione della Nota. A lavoro compiuto è poi mio intendimento di riunire in una sola Nota i risultati di tutte le ricerche che si riferiscono all'argomento.

Le due forme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico le ho ottenute:

Forma α (p.f. 177°): per azione dell'idrossilammina sull'acido benzoilformidrossammico ([1]) e anche per azione dell'idrossilammina sull'estere etilico dell'acido fenilgliossilico ([2]).

Forma β (p.f. 189°): isomerizzando la forma α riscaldandola con acido acetico diluito e anche per azione del bisolfito sodico sull'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico (fenilclorogliossima ([3]).

Alle notizie riferite nelle mie Note precedenti riguardo le due forme α e β dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico posso ora aggiungere:

a) *La forma α si distingue dalla forma β perchè la prima cristallizza o nel sistema monoclino o nel triclino (probabilmente nel primo) mentre la forma β è sicuramente rombica.*

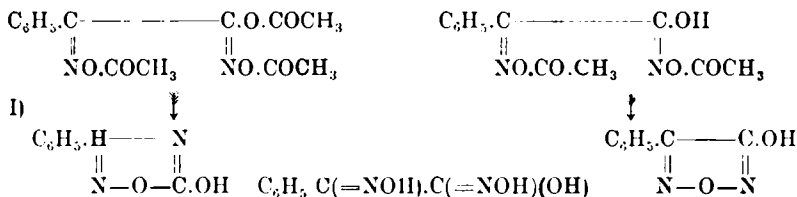
b) *La forma α si distingue dalla forma β anche per il comportamento verso l'anidride acetica.*

Infatti la forma α per azione dell'anidride acetica dà: a freddo un triacetilderivato $C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3).(O.COCH_3)$ fusibile a 85°; a caldo un diacetilderivato $C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3)$ (OH) fusibile a 126° e benzonitrile.

Saponificando il triacetilderivato o il diacetilderivato con idrossido di sodio si ottengono tre sostanze cioè: il 3-fenil-5 idrossi-furo (a b₁) diazolo, il fenilidrossifurazano e l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) p.f. 177°,

$$C_6H_5.C(=NO.COCH_3)—C(=NO.COCH_3).O.COCH_3 \qquad C_6H_5.C(=NO.CO.CH_3)—C(=NO.COCH_3).OH$$

I) ↓ ↓

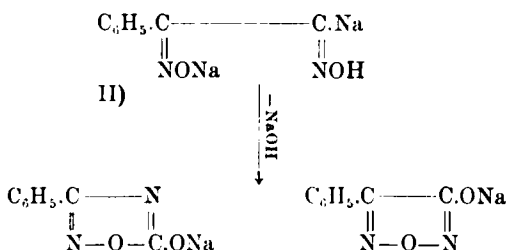
$$C_6H_5.H—N=C(OH)—O—N= \quad C_6H_5\,C(=NOH).C(=NOH)(OH) \quad C_6H_5.C=N—O—N=C.OH$$

La forma β per azione dell'anidride acetica dà: a freddo un triacetilderivato $C_6H_5.(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3)(O.COCH_3)$ fusibile a 117° a caldo benzonitrile.

Saponificando il triacetilderivato della forma β si ottengono: l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma β e traccie di un'altra sostanza che non ho ancora identificato, ma che non è nè il 3-fenil-5-idrossi-furo-(a b_1)-diazolo, nè il fenilidrossifurazano e che per il comportamento del suo sale di rame potrebbe essere l'ossima dell'acido fenigliossilico (forma β) $C_6H_5.C(=NOH).COOH$.

([1]) Questa Gazzetta, **54**, 224 (1924). ([2]) Questa Gazzetta, **54**, 58⁴ (1924). ([3]) Questa Gazzetta, **54**. 225 (1924).

c) *La forma α si distingue dalla forma β anche per il comportamento verso l'idrossido di sodio e l'etilato sodico.*

La forma α per azione dell'idrossido di sodio dà il derivato monosodico $C_8H_7O_3N_2Na$; per azione dell'etilato sodico il derivato disodico $C_8H_6O_3N_2Na_2$. Riscaldando il derivato disodico a 80-90° si ottiene il 3-fenil 5-idrossi-furo (a b_1) diazolo e il fenilidrossifurazano:

```
        C6H5.C————————C.Na
             ||          ||
            NONa        NOH
   II)              |
                    | —NaOH
                    ↓
C6H5.C ——N                C6H5.C ——C.ONa
 ||      ||                ||        ||
 N—O—C.ONa                 N—O—N
```

La forma β per azione dell'etilato sodico dà un derivato della composizione $C_8H_8O_3N_2.C_8H_7O_3N_2Na$.

d) *La forma α si distingue dalla forma β anche per il comportamento verso l'o-fenilendiammina;*

La forma α con o-fenilendiammina dà una sostanza fusibile a 151° della composizione $C_8H_8O_3N_2.2C_6H_4.(NH_2)_2$.

Dalla forma β nelle identiche condizioni di esperienza non si ottiene la sostanza fusibile a 151°.

Esaminiamo ora le reazioni rappresentate dallo schema I cioè quelle di alcuni derivati della forma α.

Il 3-fenil-5-idrossi-furo (a b_1) diazolo si forma assai probabilmente secondo gli schemi:

```
C6H5.C————————C.O.COCH3          C6H5.C————————C.OH
    ||             ||        +       ||            ||
 NO.COCH3      NO.COCH3      2NaOH  NO.COCH3     NO.COCH3
     ↓                         |        ↓
C6H5.C————————C— ONa           ↓   C6H5.C————C— ONa
    ||            ||      +            ||       ||        +
  NO.Na        NO.COCH3      —CH3COONa NONa   NO.COCH3
+ 2CH3.COONa                         + CH3.COONa + H2O
C6H5.C————C                   |    C6H5.C————N
    ||      ||   isomerizzazione    ||      ||     →
  NONa    N=O  ————————————→  ↓    NONa   C=O

                                        C6H5.C ——N
                                     →   ||      ||
                                         N—O—C.ONa
```

cioè come prodotti intermedi risulterebbero: l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile, l'isocianato e finalmente il 3-fenil-5-idrossi-furo (a b_1) diazolo. È da ritenersi quindi assai probabile quello che io ho previsto in una mia nota precedente ([1]), che gli ossidi dei nitrili si possono considerare come anidridi interne degli acidi idrossammici. In questo caso particolare l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C \\ \| & & | \\ NOH & & N \end{array}\!\!>\!O \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C \\ \| & & ||| \\ NOH & & N{=}O \end{array}$$

sarebbe l'anidride interna dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C-OH \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C \\ \| & & ||| \\ NOH & & N{=}O \end{array}$$

La reazione che dà origine al fenilidrossifurazano schematicamente si può rappresentare:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C.O.COCH_3 \\ \| & & \| \\ NO.COCH_3 & & NO.CO.CH_3 \end{array} \quad \xrightarrow{+2NaOH} \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C.OH \\ \| & & \| \\ NO.COCH_3 & & NO.COCH_3 \end{array}$$

$$\downarrow$$

$$2CH_3.COONa + \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & - & C.ONa \\ \| & & \| \\ NONa & & NOCOCH_3 \end{array} + CH_3.COONa + H_2O$$

$$- CH_3.COONa$$

$$\downarrow$$

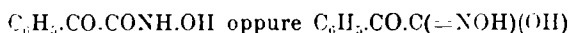
$$\begin{array}{ccc} C_6H.C & - & C.ONa \\ \| & & \| \\ N & -O- & N \end{array}$$

Le proprietà del fenilidrossifurazano, del quale mi riservo lo studio, permetterebbero fin d'ora di esaminare alcune interessanti questioni che saranno invece esposte in un'altra Nota.

([1]) Questa Gazzetta, **54**, 586 (1924).

PARTE SPERIMENTALE.

Acido benzoilformidrossammico

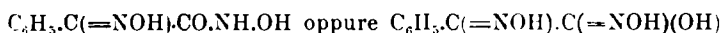
$C_6H_5.CO.CONH.OH$ oppure $C_6H_5.CO.C(=NOH)(OH)$

Preparazione. — L'ho preparato seguendo il procedimento descritto in una mia Nota precedente (5).

Da 7 preparazioni, ciascuna di gr. 5 di fenilgliossal, ho ottenuto gr. 30 di sale sodico pressochè puro. Il metodo dal punto di vista del rendimento è ottimo, di facile esecuzione, perciò permette disporre di notevoli quantità di sostanza.

Per ottenere dal sale sodico l'acido benzoilformidrossammico consiglio di sciogliere il sale in pochissima acqua versare la soluzione in un estrattore, acidificare con acido solforico diluito, infine estrarre la sostanza con etere. Evaporando il solvente a pressione ridotta si ottiene l'acido benzoilformidrossammico che poi si cristallizza dal benzene. Da gr. 10 di sale sodico ho ottenuto gr. 6 di acido benzoilformidrossammico fusibile a 117° (6).

Per la preparazione dei derivati dell'acido benzoilformidrossammico serve benissimo il sale sodico ottenuto direttamente dalla preparazione.

Ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) pf. 177° (7) (8)

$C_6H_5.C(=NOH).CO.NH.OH$ oppure $C_6H_5.C(=NOH).C(=NOH)(OH)$

Preparazione. — Si sciolgono a freddo gr. 10 di sale sodico dell'acido benzoilformidrossammico in 70 cc. di acqua, si aggiungono 5 cc. di acido acetico glaciale, gr. 10 di cloridrato di idrossilammina e gr. 20

(5) La reazione impiegata è quella di A. Angeli che io ho applicata alle α-chetoaldeidi, le quali si comportano diversamente dal gliossal (dialdeide) verso le sostanze che cedono il nitrossile. In ogni modo la letteratura dell'argomento è stata da me riferita compresa la Nota di *V. Paolini* (questa Gazzetta 37, II, 87 (1907). (6) Questa Gazzetta, 54, 590 (1924). (7) Ripeto che le lettere α β con le quali distinguo le due forme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, non hanno reconditi significati. Solamente dopo lo studio completo dell'argomento potrò al riguardo esporre la mia opinione. (8) Ho in corso ricerche per preparare le due forme α e β dell'ossima dell'acido acetilformidrossammico $CH_3.C(=NOH)$ $CO.NH.OH$ oppure $CH_3.C(=NOH).C(=NOH)(OH)$ e per ripetere con esse le reazioni esposte in questa Nota, delle due forme α e β dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico.

di acetato sodico cristallizzato; se occorre si filtra. La sostanza che si separa, dopo 24 ore si raccoglie alla pompa e si lava bene con acqua. Rendimento gr. 7.

L'ossima dell'acido benzoilformidrossammico così ottenuta, è come ho già detto ([9]), sufficientemente pura, però, in alcune preparazioni, ho osservato la presenza di traccie della forma β. Volendo disporre del prodotto purissimo, non è consigliabile fare uso dei solventi conviene invece preparare il derivato disodico.

Io opero nel seguente modo: gr. 5 di sostanza li sciolgo in 50 cc. di alcool e alla soluzione fredda aggiungo una soluzione di etilato sodico ottenuta sciogliendo gr. 1,7 di sodio in 40 cc. di alcool. Dopo un paio d'ore raccolgo alla pompa il sale disodico, lo lavo bene con alcool, lo essicco nel vuoto, infine lo sciolgo in pochissima acqua e lo decompongo con un eccesso di acido cloridico diluito. L'ossima dell'acido benzoilformidrossammico si ottiene così purissima, in queste condizioni è abbastanza stabile e si può cristallizzare dall'acqua senza che si isomerizzi. Rendimento gr. 4.

Devo alla gentilezza del Chiarissimo prof. E. Repossi l'esame cristallografico ed ottico delle due ossime dell'acido benzoilformidrossammico forma α e forma β, e qui mi è grato esprimere i miei vivissimi ringraziamenti.

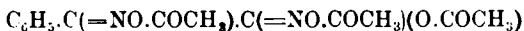
« Le dimensioni assai piccole dei cristalli delle due forme fino ad « ora ottenuti, e la loro relativa imperfezione non hanno ancora per « messo uno studio cristallografico esauriente. Tuttavia l'esame fatto al « microscopio dei cristalli stessi ha permesso di stabilire con sicurezza « quanto segue:

« *Forma α p.f. 177°. Sistema monoclino?* Si presenta in lamine a « contorno irregolarmente esagonale. Le facce secondo le quali i cri« stalli sono appiattiti sono striate secondo una direzione che è di solito « una direzione di allungamento. In modo sensibilmente normale alle « lamine emerge un asse ottico. La dispersione degli assi ottici è forte; « il piano degli assi ottici sembra essere normale all'allungamento delle « lamine che coincide probabilmente con γ ».

Riferendo sulla preparazione dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) ho detto che conviene decomporre il derivato disodico con un eccesso di acido cloridrico. Può infatti accadere, aggiungendo l'acido cloridrico poco a poco, che la miscela si rapprenda in una massa cristallina compatta. La sostanza che cosi si ottiene, non è l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, ma il derivato monosodico come dirò appresso.

([9]) Questa Gazzetta, **54**, 224 (1924).

Triacetilderivato (forma α)

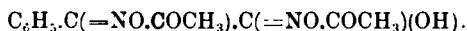
$$C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3)(O.COCH_3)$$

Si ottiene trattando la sostanza ben secca e polverizzata con anidride acetica e acetato sodico fuso.

Preparazione. — Gr. 10 di ossima dell'acido benzoilformidrossammico si trattano con 60 cc. di anidride acetica; quando la sostanza è sciolta si aggiungono gr. 3 di acetato sodico fuso. Dopo 24 ore si decompone la miscela aggiungendo dell'acqua; la sostanza che si ottiene si cristallizza da alcool acquoso. Si ottiene in laminette incolori fusibili a 85°. Rendimento gr. 12.

trov. %: N 9,23.
per $C_{14}H_{14}O_6N_2$ calc. : 9,20.

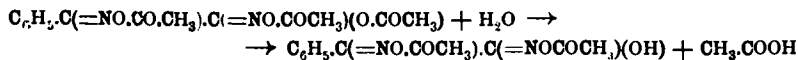
È facilmente solubile a freddo nel benzene, acetone, acido acetico glaciale ed etere, poco solubile a freddo e discretamente a caldo nella ligroina.

Diacetilderivato (forma α)

$$C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3)(OH).$$

Si forma assieme a benzonitrile sciogliendo per riscaldamento la ossima dell'acido benzoilformidrossammico nell'anidride acetica.

Preparazione. — Gr. 10 di sostanza ben polverizzata si sciolgono riscaldando in 80 cc. di anidride acetica, e quando la soluzione è fredda, si aggiungono gr. 3 di acetato sodico fuso. Dopo 24 ore si decompone l'anidride acetica con dell'acqua, il prodotto che si separa si scioglie nell'etere, il solvente si elimina ed il residuo si distilla in corrente di vapore. Nel collettore si raccoglie del benzonitrile, mentre la sostanza si scioglie. La soluzione dopo raffreddamento si estrae con etere, il solvente si distilla ed il sesiduo si cristallizza da alcool acquoso. La sostanza che si ottiene ricristallizzata da alcool acquoso si presenta in prismi appiattiti fusibili a 126 [10].

trov. %: N 10,54.
per $C_{12}H_{12}O_5N_2$ colc. : 10,60.

[10] Il diacetilderivato si ottiene anche per parziale idrolisi del triacetilderivato. Basta infatti sciogliere quest'ultimo nell'alcool acquoso e lasciare a contatto del solvante per molti giorni la sostanza, che per raffreddamento si separa, perchè essa si rasformi nel diacetilderivato:

$$C_6H_5.C(=NO.CO.CH_3).C(=NO.COCH_3)(O.COCH_3) + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NOCOCH_3)(OH) + CH_3.COOH$$

Derivato disodico (forma α)

$C_8H_6O_3N_2Na_2$

Si ottiene trattando la soluzione alcoolica dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico con la quantità necessaria di etilato sodico.

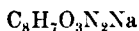
Preparazione. — Gr. 5 di sostanza si sciolgono in 45 cc. di alcool e alla soluzione fredda si aggiunge una soluzione di etilato sodico ottenuta sciogliendo gr. 1,7 di sodio in 40 cc. di alcool. La sostanza separatasi dopo un paio d'ore si raccoglie alla pompa e si lava bene con alcool. Si presenta in laminette bianchissime le quali riscaldate sopra lamina di platino deflagrano:

trov. %: Na 19,48.

per $C_8H_6O_3N_2Na_2$ calc. : 20,54.

Di questo composto malgrado abbia analizzato campioni di diverse preparazioni non ho ottenuto dei risultati buoni. La difficolta, dal punto di vista analitico, dipende dal fatto che non si può essicare in stufa perchè si trasforma e all'aria si altera. Con tutta riserva gli va quindi attribuita la composizione sopra riferita.

Derivato monosodico (forma α)

$C_8H_7O_3N_2Na$

Preparazione. — Si ottiene aggiungendo alla sostanza dell'idrossido di sodio al 5 % fino a che il tutto si rapprende in una massa solida.

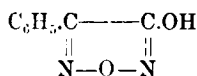
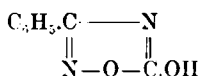
Il prodotto si raccoglie alla pompa e si cristallizza dall'alcool. Si ottiene in esili aghi incolori i quali riscaldati su lamina di platino deflagrano.

trov. %: Na 11,39.

per $C_8H_7O_3N_2Na$ calc. : 11,41.

E' solubilissimo nell'acqua, pochissimo solubile a freddo e discretamente a caldo nell'alcool. La sua soluzione acquosa concentrata, acidificata con acido cloridrico, fornisce l'ossima dell'acido benzoilformidrossamnico (forma α) pf. 177°.

3-fenil-5-idrossi-furo (ab$_1$) diazolo e fenilidrossifurazano

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & — & N \\ \| & & \| \\ N-O- & & C.OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & — & C.OH \\ \| & & \| \\ N- & O & -N \end{array}$$

Queste due sostanze assieme all'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) risultano saponificando il triacetilderivato oppure il diacetilderivato con idrossido di sodio. Si ottengono anche riscaldando il derivato disodico (forma α) a 80-90°.

a) *Preparazione dal triacetilderivato.* — Gr. 11 di sostanza ben polverizzata si trattano con 60 cc. di idrossido di sodio al 15 %. Agitando di quando in quando la sostanza si scioglie con colorazione leggermente gialla, si osserva un lieve riscaldamento. Dopo 24 ore si diluisce con 30 cc. d'acqua, si raffredda e si acidifica con acido cloridrico diluito. Si separa subito una sostanza incolora che costituisce la miscela dei due su riferiti composti [11]. Per separarli si approfitta del fatto che solamente il fenilidrossifurazano dà con acetato di rame un sale insolubile nell'acqua. Si scioglie perciò la miscela delle due sostanze nell'acqua bollente, si aggiunge una soluzione bollente di acetato di rame, il precipitato ottenuto, color celeste chiaro, si raccoglie subito, si filtra e si lava con acqua bollente.

Dalle acque madri per raffreddamento si separa il 3 fenil-5-idrossifuro (a b$_1$) diazolo il quale cristallizzato dall'acqua si ottiene in lunghi aghi prismatici fusibili a 202°. Rend. gr. 1,6 [12].

trov. %: C 59,13 ; H 4,01 ; N 17,14.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 59,30 ; 3,70 ; 17,30.

Il fenilidrossifurazano si ottiene invece allo stato puro decomponendo con acido cloridrico il sale di rame. Cristallizzato dall'acqua si ottiene in lamine incolori fusibili a 176° senza decomposizione. Rendimento gr. 2,6.

trov. %: C 59,42 ; H 3,89 ; N 17,16.
per $C_8H_6O_2N_2$ calc. . 59,30 ; 3,70 ; 17,30.

(11) Le acque madri, trattate con acetato sodico e acetato di rame forniscono il sale di rame dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico il quale decomposto con acido solforico diluito dà la rispettiva ossima (forma α) pf. 177°. (12) Nella letteratura si trovano riferiti per il 3-fenil-5-idrossi-furo (a b$_1$) diazolo i punti di fusione (198-202-203°) Ber., 18, 2469 (1885); 19, 148 (1886); questa Gazzetta, 53, 511 (1923).

La determinazione della sua grandezza molecolare, col metodo crioscopico, ha dato:

Solvente acido acetico:

trov. %: 166 170.

per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 162.

E' molto solubile anche a freddo nell'etere, nell'alcool, e nell'acido acetico glaciale: pochissimo solubile a freddo e discretamente a caldo nel benzene e nell'acqua. La sua soluzione acquosa, trattata con cloruro ferrico, da un precipitato rosso mattone; con nitrato d'argento, un precipitato bianco. Ha carattere acido ben netto. In ogni modo di questa sostanza, che ha un certo interesse teorico, mi riserbo di riferire in un'altra Nota le proprietà più importanti.

Derivato sodico

$C_8H_5O_2N_2Na.7H_2O$

Preparazione. — Si ottiene assai facilmente in lunghi prismi incolori trattando il fenilidrossifurazano con una soluzione al 10 % di idrossido di sodio. Il sale si raccoglie alla pompa e si lava bene con acqua. All'aria è abbastanza stabile, in essiccatore perde solo in parte l'acqua di cristallizzazione, completamente per riscaldamento a 100°.

trov. %: H_2O 41,00.

per $C_8H_5O_2N_2Na.7H_2O$ calc. : 40,65.

trov. %: Na 12,66.

per $C_8H_5O_2N_2Na$ calc. : 12,50.

Derivato d'argeoto

$C_8H_5O_2N_2Ag.C_8H_6O_2N_2$

Preparazione. — Si ottiene in esili aghi trattando la soluzione acquosa e bollente del fenilidrossifurazano con una soluzione bollente di nitrato d'argento:

trov. %: Ag 24,72.

per $C_8H_5O_2N_2Ag.C_8H_6O_2N_2$ calc. : 25,02.

b) *Preparazione dal diacetilderivato* (forma α). — Si può saponificare questo derivato nelle identiche condizioni riferite per il triacetilderivato; oppure si può saponificare anche riscaldandolo con una

soluzione di nitrato di argento ammoniacale ([13]); in quest'ultimo caso si ottengono il 3-fenil 5 idrossi-furo (a b_1) diazolo e il fenilidrossifurazano sotto forma dei rispettivi sali di argento.

Saponificando il diacetilderivato con idrossido di sodio, da gr. 6 di sostanza ho ottenuto gr. 2,4 della miscela, dalla quale ho separato gr. 0,6 di 3 fenil-5 idrossi-furo (a b_1) diazolo e gr. 1,1 di fenilidrossifurazano.

c) *Preparazione dal derivato disodico* (forma α). — Come ho già detto riscaldando il derivato disodico dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico a 80-90° esso si trasforma in una miscela di fenilidrossifurazano e di 3 fenil-5-idrossi-furo (a b_1) diazolo. La trasformazione è però lenta, non sempre quantitativa. In una prova, dopo un paio di giorni di riscaldamento, ho osservato che la metà della sostanza si era trasformata nel modo riferito. Per la separazione dei due composti si procede come sopra è stato riferito per il triacetilderivato.

Sostanza pf. 151°

$$C_6H_5.C(=NOH).C(=NOH)(OH).2C_6H_4.(NH_2)_2$$

Questo composto, del quale mi riservo lo studio, si ottiene trattando la soluzione alcoolica dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) con una soluzione alcoolica di o-fenilendiammina.

Preparazione. — A gr. 3 di sostanza sciolta in 20 cc. di alcool si aggiungono gr. 3,6 di o-fenilendiammina sciolti in 40 cc. di alcool. Dopo pochi minuti si separa la sostanza in aghetti incolori. Si raccoglie, si lava con alcool e si ricristallizza dallo stesso solvente. Aghetti appiattiti incolori fusibili a 151°. Rendimento ottimo.

trov. %: C 60,77; H 6,18; N 21,30.

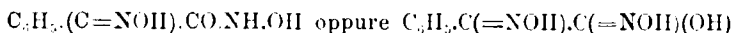
per $C_{20}H_{24}O_3N_6$ calc. : 60,60; 6,10; 21,20.

E' insolubile a freddo, discretamente a caldo nell'acqua, poco solubile a freddo e molto a caldo nell'alcool, pochissimo solubile anche a caldo nel benzene, nell'etere e nella ligroina. Aggiungendo alla sua soluzione acquosa una soluzione di cloruro ferrico, si separa un precipitato rosso mattone che con un eccesso di reattivo si scioglie, poi si separa una sostanza in aghetti rosso scarlatto. Invece aggiungendo

([13]) Anche il triacetilderivato si può saponificare riscaldandolo con una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

alla soluzione acquosa, una soluzione di acetato di rame, si separa un abbondante precipitato verde oliva scuro. Riduce la soluzione di nitrato d'argento.

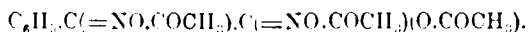
Ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma β) pf. 189°

$$C_6H_5.(C=NOH).CO.NH.OH \text{ oppure } C_6H_5.C(=NOH).C(=NOH)(OH)$$

Preparazione. — Si può preparare, come ho già riferito, isomerizzando la forma α per riscaldamento con acido acetico diluito, oppure per azione del bisolfito sodico sull'ossima del cloruro dell'acido benzoilformidrossimmico,

Per la sua preparazione io utilizzo le acque madri della preparazione della forma α e riscaldandole a 50-60° con acetato di nichel ottengo il sale di nichel della forma β che poi decompongo con acido solforico diluito. Cristallizzata dall'acqua si ottiene in laminette incolori fusibili a 189° con decomposizione.

« *Forma β pf. 189°. Sistema rombico.* — Si presenta in lamine allun-
« gate secondo un asse ed a contorno esagonale. Normalmente alle
« lamine emerge la bisettrice ottusa e il piano degli assI ottici è nor-
« male all'allungamento delle lamine. L'allungamento delle lamine è
« negativo di conseguenza la bisettrice acuta ha carattere positivo ».

Triacetilderivato (forma β)

$$C_6H_5.C(=NO.COCH_3).C(=NO.COCH_3)(O.COCH_3).$$

Si ottiene trattando a freddo la sostanza con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso.

Preparazione. — Gr. 3 di sostanza si trattano con 24 cc. di anidride acetica e dopo completa soluzione si aggiunge 1 gr. di acetato sodico fuso Dopo 24 ore si decompone l'anidride acetica con acqua ed il prodotto si cristallizza dall'alcool. Prismetti incolori p.f. 117°. Rendimento gr. 3,2.

trov. %: N 9,40.

per $C_{14}H_{14}O_6N_2$ calc. : 9,20.

Saponificazione del triacetilderivato. — Gr. 3 di sostanza si trattano con 30 cc. di idrossido di sodio al 15 %; la sostanza a poco a poco si scioglie, si sente odore di benzonitrile. Dopo 24 ore la miscela si diluisce con acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito, si aggiunge

un eccesso di acetato sodico, infine una soluzione di acetato di rame. Si ottiene un abbondante precipitato verde oliva scuro che si raccoglie, si lava e si tratta con acido solforico. Si forma una sostanza verdastra pochissimo solubile nell'acqua. Per cristallizzazione frazionata si riesce ad isolare l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma β) pf. 189° e traccie di un sale pi rame che per il suo comportamento ritengo sia il sale di rame dell'ossima dell'acido fenilgliossilico (forma β) [14].

Derivato sodico

$C_8H_7O_3N_2Na.C_8H_8O_3N_2$

Si ottiene trattando la soluzione dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma β) nell'alcool assoluto con etilato sodico.

Preparazione. — Gr. 5 di sostanza si sciolgono in 40 cc. di alcool assoluto e quando la soluzione è fredda si aggiunge una soluzione di etilato sodico ottenuta sciogliendo gr. 2 di sodio in 30 cc. di alcool assoluto . Si separa dapprima un abbondante precipitato gelatinoso che si trasforma poi in una polvere incolora ; si raccoglie, si lava bene con alcool assoluto, si essicca nel vuoto, infine si cristallizza da pochissima acqua. Si ottiene in laminette incolori che riscaldate su lamina di platino deflagrano.

trov. %: Na 5,80.

per $C_{16}H_{15}O_6N_4Na$ calc. : 6,02.

I risultati delle ricerche sopra riferite, mi permetterebbero ora di ribattere, punto per punto, le asserzioni inesatte e le osservazioni ingiustificate fattemi dal prof. G. Ponzio in Note recenti [15] riguardanti alcuni miei lavori pubblicati su questa Gazzetta [16]. Io però non intendo di profittarne, per il fatto di aver ragione, per scopo polemico ; osservo solamente che il prof. G. Ponzio per sentirsi autorizzato ad usare le

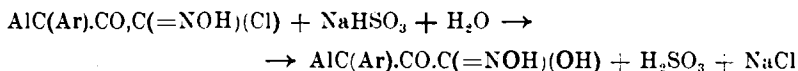
[14] La sostanza che si forma assieme all'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α). Questa Gazzetta 54, 588 (1924) ; trattando l'estere etilico dell'acido fenilgliossilico con idrossilammina e che ora ho identificato è l'ossima dell'acido fenilgliossilico $C_6H_5.C(=NOH).COOH$ forma β pf. 151°. Per l'ossima dell'acido fenilgliossilico (forma β) nella letteratura si trova riferito come pf. 145°.

trov %: C 58,35 ; H 4,41 ; N 8,48.

per $C_8H_7O_3N$ calc. : 58,20 ; 4,24 ; 8,48.

[15] Questa Gazzetta 54, 887 (1924) Atti della Reale Acc. delle Scienze di Torino, 59, 588 (1924). [16] Questa Gazzetta, 54, 220 (1924) ; 54, 582 (1924).

espressioni contenute nella Nota XXI sulle diossime (prima e seconda edizione) avrebbe dovuto almeno essere certo che per le mie ricerche, mi son valso dei suoi metodi di lavoro e di sostanze da Lui per il primo preparate. Ora questo è assolutamente inesatto. Basta infatti leggere i miei lavori ([17]) per accettarsi che i metodi che io ho impiegato nelle ricerche non hanno niente di comune con quelli seguiti dal professor G. Ponzio per le diossime. Si potrà anche constatare che la sola sostanza che egli ha preparato e che io ho usato (il cloruro dell'ossima dell'acido benzoilformidrossimmico, fenilclorogliossima) non ha nessuna importanza nello svolgimento dei miei lavori, i quali invece sono basati sugli acidi α-chetoformidrossammici che io per il primo ho preparati per azione del bisolfito sodico sugli α-cloro-α-isonitrosochetoni :

$$AlC(Ar).CO,C(=NOH)(Cl) + NaHSO_3 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow AlC(Ar).CO.C(=NOH)(OH) + H_2SO_3 + NaCl$$

E se da essi io ho ottenuto delle sostanze che il prof. G. Ponzio avrebbe desiderato di ottenere e descrivere per il primo, la colpa non è mia, ma dei chimici che hanno insegnato quella semplicissima reazione che si chiama ossimazione della quale mi son valso per ottenere dagli acidi α-chetoformidrossammici le ossime corrispondenti.

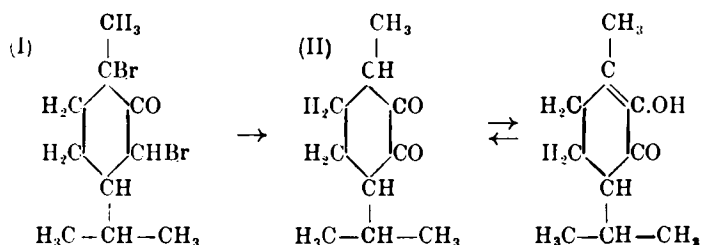
Infine il prof. G. Ponzio prima di affermare, *in modo assoluto*, che le mie ricerche sulle due torme dell'ossima dell'acido benzoilformidrossammico, sono inesatte, avrebbe dovuto ripeterle con pazienza e metodo ; perchè Egli doveva almeno sapere, dopo 15 anni che sono suo assistente, quanto io sia accurato nell'eseguire le ricerche e scrupoloso nel riferirne.

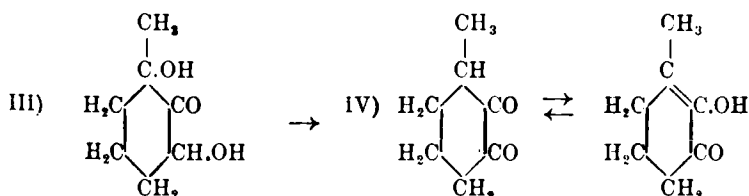
Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Febbraio 1925.

([17]) Questa Gazzetta. **51**, I. 263 (1921) ; **52**, I, 307 (1922) ; **53**, 635 (1923) ; **54**, 629 (1923) ; **54**, 212 (1924) ; **54**, 215 (1924) ; **54**, 221 (1924) ; **54**, 582 (1924) ; **54**, 689 (1924).

CUSMANO Guido. — Sulla reazione fra $\alpha\alpha'$-dibromocicloesanoni e alcali.

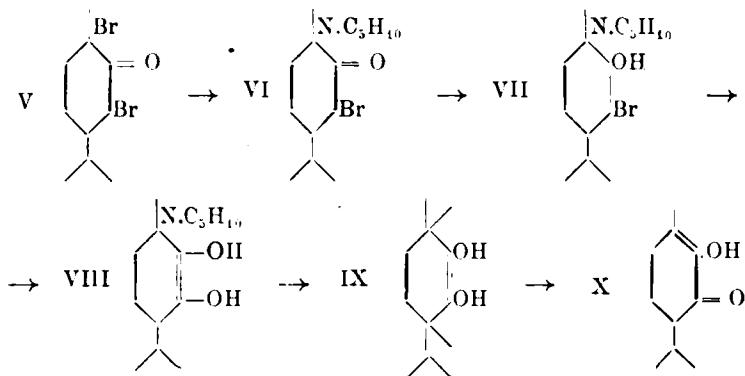
Di questa reazione studiata da me [1] per gli $\alpha\alpha'$-dibromo-mentone e -tetraidrocarvone e in seguito illustrata da O. Wallach [2] per numerosi altri casi, si conoscono fino ad oggi solamente i prodotti finali, cioè le *diidropirocatechine* sostanze che agiscono da dichetoni o da chetoli non saturi e delle quali era noto da lungo tempo un rappresentante fra i prodotti naturali, la buccocanfora (II):

```
        CH3                      CH3                      CH3
(I)     |               (II)     |                        |
        CBr                      CH                       C
 H2C/     \CO            H2C/     \CO              H2C/    \\C.OH
   |       |       →       |       |        ⇄        |       |
 H2C\     /CHBr          H2C\     /CO              H2C\     /CO
        CH                       CH                       CH
        |                        |                        |
  H3C—CH—CH3               H3C—CH—CH3               H3C—CH—CH3
```

Essa fu anche la prima ad essere ottenuta per la via sudetta; e per vero dire in quell'occasione osservai la presenza di un composto poco stabile, che ritenni un $\alpha\alpha'$ diossimentone [3], senza per altro averne potuto fare l'analisi, causa la scarsità con cui lo rinvenni nelle acque madri della decomposizione con alcali del dibromomentone (I). Ma ultimamente, ripetendo per gli scopi di un'altra ricerca, la reazione fra $\alpha\alpha'$-dibromo-*orto*metilcicloesanone e alcali, descritta da O. Wallach (l. c.) ho potuto isolare una sostanza della formola III, un chetoglicol, il quale in varie condizioni e anche in ambiente analogo a quello dove si forma, si cambia nel prodotto finale della reazione, un metildichetoesametilene (IV):

```
          CH3                       CH3                    CH3
          |                         |                      |
          C.OH                      CH                     C
III)  H2C/    \CO            IV) H2C/    \CO    ⇄    H2C/    \\C.OH
        |      |        →          |      |            |       |
      H2C\    /CH.OH             H2C\    /CO         H2C\     /CO
          CH2                       CH2                    CH2
```

(1) Rend. accad. Lincei, [5], 22, II, 569 (1913); e *Cusmano* e *Poccianti*, Ibid., 23, I, 347 (1914). (2) Ann., 414, 296 (1918). (3) *Cusmano* e *Poccianti*, l. c.

Termini intermedi della reazione, cui s'intitola questa breve nota, potrebbero quindi essere gli-$\alpha\alpha'$ diossichetoni, cioè i prodotti della diretta sostituzione dei due atomi di bromo con gli ossidrili; e quelli perdendo una molecola d'acqua e in seguito a un processo interno di ossidazione e riduzione, genererebbero le diidropirocatechine.

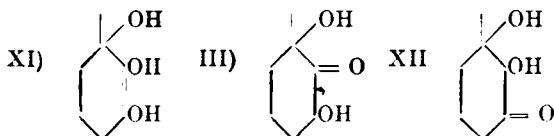
Se la perdita dell'acqua si faccia fra i due ossidrili o fra l'ossidrile terziario e un atomo d'idrogeno delle posizioni *orto* o *para* non siamo ancora in grado d'asserirlo. Per la discussione delle due prime possibilità rimando alle note già citate di O. Wallach e mie; desidero però ricordare la terza, che vien prospettata in un recente lavoro di Wallach e Wessenborn ([4]), perchè essa mi dà motivo di giustificare la formola III, che ho data al diossichetone, e anche d'indicare a quegli AA. un mio antico lavoro che poteva loro risparmiare molte esperienze. Undici anni addietro, difatti, feci conoscere (l. c.) che nel dibromomentone o tetraidrocarvone si può sostituire uno degli atomi dell'alogeno con il radicale di basi secondarie o primarie, quali la piperidina le aniline o l'idrossilammina; e inoltre ò mostrato che dalla β-idrossilammina terziaria così ottenuta dal bibromomentone, per mezzo degli alcali si passa alla buccocanfora. I sigg. Wallach e Wessenborn ridiscrivono oggi come nuovi, alcuni dei miei composti e il passaggio in buccocanfora spiegando quest'ultimo con il seguente schema:

V → VI → VII → VIII → IX → X

Dal bibromomentone V si ha il derivato piperidilico VI, il quale negli alcali assumerebbe una forma enolica VII con l'atomo di bromo facilmente sostituibile con l'ossidrile; dal composto diossidrilato VIII il residuo piperidilico uscirebbe con l'atomo d'idrogeno in *para* e con

([4]) Chem. Zentr.

un rassestamento di valenze si perverrebbe alla buccocanfora X. I termini VII, VIII, IX sono ipotetici.

Ora, applicando il medesimo meccanismo alla sostituzione con ossidrile dei due atomi d'alogeno nell'$\alpha\alpha'$-bibromometilcicloesanone, si vede subito che si dovrebbe arrivare a un composto analogo a quello con la formola VIII e cioè a un alcool trivalente non saturo XI, piuttosto che all'$\alpha\alpha'$-diossichetone III detto sopra. Ma nel fatto la nostra sostanza è stabile alla prova di Baeyer; per cui, se pur si genera nella forma XI, si deve poi cambiare in una satura. La quale rimane ancora la III, poichè un'altra possibile XII, appartiene ad una sostanza da lungo nota e differente dalla nostra:

XI) OH, OH, OH   III) OH, = O, OH   XII OH, OH, = O

Per preparare il dichetoesametilene, secondo O. Wallach, avuta la soluzione dell'$\alpha\alpha'$-dibromo *orto*metilcicloesanone in idrato potassico al 2,50 %, si acidifica con acido solforico e si distilla in corrente di vapore. Il chetone passa rapidamete in goccioline e cristallizza nel collettore. Ripetendo quest'operazione si notò che, terminato il passaggio delle goccioline, l'acqua che distillava continuava a dare la reazione del dichetone con cloruro ferrico per lungo tempo ancora. Con l'idea che ciò fosse dovuto alla lenta decomposizione di una sostanza non trasportata dal vapore, si estrasse con etere il liquido acido rimasto nel distillatore. E si ebbe una sostanza fluida densa che a poco a poco solidificò in una polvere bianca poco solubile, a caldo o a freddo, nel benzolo, etere etilico, etere acetico. Con questi solventi si può quindi lavare ripetutamente per liberarla da altre sostanze estratte dalle acque madri insieme con essa. A caldo si scioglie nell'alcool e a lungo andare anche nell'alcool e acqua; ma senza riprecipitare dopo il raffreddamento della soluzione. Lasciando evaporare lentamente il solvente si riottiene la sostanza inalterata in croste cristalline. Dopo essiccamento all'aria, se si tiene nel vuoto su acido solforico perde rapidamente circa il 10 % d'acqua; e se allora se ne fa la combustione si trova che la sua composizione corrisponde a $C_7H_{12}O_3.H_2O$, cioè a un diossimetilcicloesanone più una mol. di acqua. Difatti se la sostanza primitiva si pone alla stufa ad acqua bollente perde il 20 % d'acqua; essa è quindi $C_7H_{12}O_3.2H_2O$. Riscaldata lentamente in un tubicino di vetro fonde verso 150°; elevando la temperatura verso 200°, si libera ancora acqua

e la sostanza che rimane nel tubicino col raffreddamento cristallizza in aghi e si può agevolmente riconoscere per il metildichetoesametilene.

Mentre quest'ultimo con cloruro ferrico dà una colorazione che dal verde passa rapidamente al nero violaceo, il composto glicolico non dà colorazione alcuna. Si discioglie a caldo nell'acido solforico diluito e nell'idrato di potassio diluito, rapidamente anche a freddo; ma nelle due soluzioni, almeno in parte, si decompone, poichè da esse si può estrarre con etere il metildichetoesametilene.

Come si è sopra accennato il nostro composto è isomerico con un α-β diossi-γmetilcicloesanone (formola XII) ottenuto da Harries ([5]) ossidando un diidrotoluolo e il quale, per ebollizione con acido solforico diluito, genera il medesimo metildichetoesametilene, egualmente da lui descritto per la prima volta

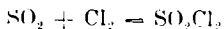
Per vero dire O. Wallach ([6]) non ha rilevato l'identità fra il composto da esso ricavato dall'αα'-bibromometilcicloesanone e quello di Harries; cosicchè, visto pure che le descrizioni date dalle due parti non coincidono in tutto, mi son preoccupato di stabilire l'identità stessa, rifacendo con il composto ottenuto secondo Wallach i derivati preparati da Harries. Essi son risultati con gli stessi caratteri descritti da quest'ultimo.

Ringrazio la laureanda signorina Lina Morandi, che ha eseguito le esperienze con intelligente precisione.

Pisa. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Settembre 1924.

CUSMANO Guido. — Catalizzatori sintetici.

Nel 1918 e 1921 in due note dal titolo « Sintesi del cloruro di solforile in presenza di composti organici » ([1]) fu dimostrato che la canfora catalizza la reazione:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

non per azione di contatto, come riteneva Schültze ([2]) scopritore di questa, ma prendendovi parte per mezzo dei residui d'affinità del suo

([5]) Ber., 35. 1178 (1902). ([6]) l. c.

([1]) *Cusmano*. Rendic. accad. Lincei, [5], 27, II, 202 (1918) e questa Gazzetta, 50. II, 70 (1920). ([2]) Journ. für prakt. chem., 24, 168 (1881).

ossigeno, e ne fu tratta la naturale conseguenza che anche altre sostanze organiche ossigenate dovevano manifestare la stessa proprietà. E ciò difatti fu constatato sperimentando con composti appartenenti alle diverse serie organiche e contenenti una di queste funzioni: carbonilica, eterea, carbossilica.

Si determinò, anche, che certi gruppi atomici, o certi atomi agiscono da anticatalizzatori; così, ove nelle ricordate sostanze organiche si introduca un gruppo nitrico, o un gruppo solfonico libero, o un atomo d'alogeno si arresta nettamente la loro azione. Risulta, quindi, che la vita di tali catalizzatori è subordinata alla loro resistenza verso la clorurazione per opera del cloro o del cloruro di solforile.

La natura dello scheletro carbonico si dimostrò principalmente importante appunto in rapporto alla resistenza verso la clorurazione. I doppi legami etilenici e aliciclici, saturandosi con l'alogeno, conducono alla morte del catalizzatore. La produzione della cloroanidride è quindi tanto maggiore, quanto maggiore è la velocità con cui si svolge il processo catalitico, per parte della funzione ossigenata, in confronto con la velocità d'addizione del cloro ai doppi legami. Lo stesso deve dirsi per i casi nei quali i catalizzatori sono composti saturi, che si clorurano secondariamente durante il processo.

E' chiaro che il difetto fondamentale di questi catalizzatori organici risiede nella possibilità del loro avvelenamento per clorurazione, non tanto, in generale per l'attacco diretto dell'alogeno, il quale si sottrae con straordinaria velocità dall'ambiente della reazione, combinandosi con l'anidride solforosa, quanto per quello del cloruro di solforile, allorchè la sua concentrazione comincia ad essere rilevante. Di tante sostanze saggiate solamente poche se ne son trovate con la resistenza necessaria.

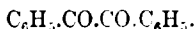
Fu già mostrato (l. c.) che quest'ultima può essere prolungata abbassando la temperatura della sintesi a —50° o a —60°: in tal modo si ottenne del cloruro di solforile per catalisi dell'acetone o dell'etere etilico, sostanze che a —10° non danno risultato per la rapidità con cui subiscono l'alogenazione diretta. Con nuove esperienze si è ora procurato di conseguire il medesimo risultato, modificando chimicamente il catalizzatore.

Sia esso, per esempio, un chetone monocarbonilico come il fenilbenzilchetone:

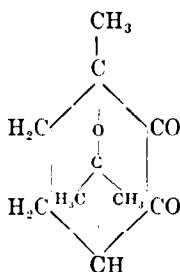
$$C_6H_5.CO.CH_2C_6H_5\,;$$

la sua attività è di breve durata perchè il gruppo metilenico, che contiene, si offre all'alogenazione. Sostituiamo, allora, l'idrogeno di questo

ultimo per ottenere un gruppo più resistente: basta trasformare il metilene in un carbonile, ossia prendere in luogo del fenilbenzilchetone, il dibenzoile:

$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5.$$

Ed invero, questa è una sostanza resistentissima alla clorurazione; ma in riguardo alla sintesi del cloruro di solforile si palesa affatto inerte. Il medesimo si verifica per altri α- dichetoni, come il canfochinone, il dichetocineolo, l'isatina; mentre invece i β- e γ- dichetoni, come il benzoilacetone e l'acetonilacetone, sebbene alla lunga si clorurino, favoriscono la sintesi.

Il fatto si può spiegare ammettendo che fra i carbonili contigui si stabilisca una certa relazione a spese di quei residui d'affinità che, nei chetoni con un sol carbonile, o con i carbonili distanti, fanno il giuoco del processo catalitico. Tenendo poi conto che il dichetocineolo:

```
          CH3
           |
           C
         /   \
   H2C/    O    \CO
   |       |     |
   |       C     |
   |     /   \   |
   H2C H3C   CH3 CO
      \         /
          CH
```

come si è detto or ora, rimane inattivo nella nostra sintesi, sebbene contenga una funzione eterea, che rende perfettamente attivo il cineolo, quella relazione non dovrebbe corrispondere senz'altro all'annullamento delle proprietà catalitiche dei carbonili, e l'insieme di questi dovrebbe anzi formare un gruppo anticatalizzatore. Comunque, potendo rompere la sudetta relazione sostituendo l'ossigeno di un carbonile con appropriati residui, dovrebbe riapparire l'azione catalitica.

Per stabilire ciò si sono saggiate varie sorta di monoderivati di α-dichetoni e specialmente le monossime e si è verificato che così si ottengono dei buoni catalizzatori.

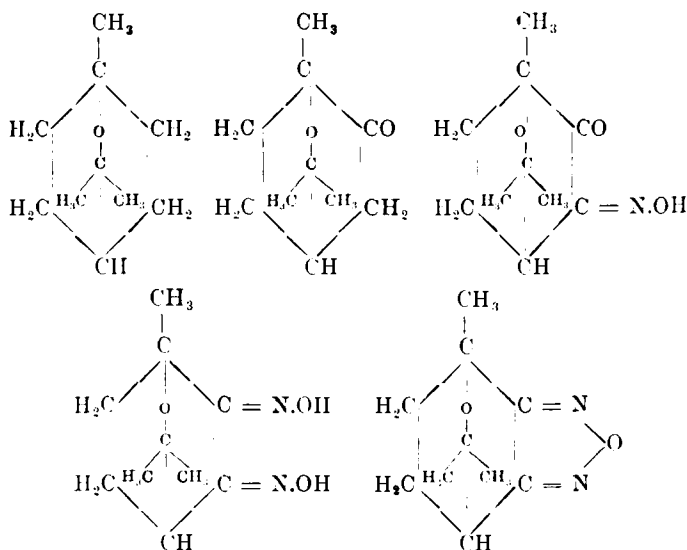
Naturalmente qui era da domandarsi se l'introduzione del gruppo ossimico valga semplicemente a liberare un carbonile con le sue proprietà acceleratrici, o non valga piuttosto come quella di un nuovo gruppo catalizzatore. Si è quindi provata la sintesi del cloruro di solforile in presenza d'ossime di chetoni monocarbonilici e di diossime

di chetoni dicarbonilici e i risultati sono stati positivi sempre, e in qualche caso ottimi.

Se ne deve concludere che anche l'ossimico è un gruppo catalizzatore. Le diossime si manifestano notevolmente stabili alla clorurazione a -15^{0}: perciò con esse si è raggiunto il fine di trasformare in composti più resistenti certi monochetoni facilmente clorurabili. Del resto da esse si dovrebbero ricavare catalizzatori anche più stabili, cioè initroni e i furazani; il furazano del dichetocineolo è stato difatti cimentato con buonissimi effetti.

I nuovi risultati fanno ora pensare al seguente quesito: nei nostri catalizzatori con due funzioni attive eguali, come nei β- e γ- dichetoni o nelle diossime; o diseguali, come negli isonitroso o negli imidochetoni; nei catalizzatori ove si trovano riunite tre funzioni attive, carbonilica, ossimica, eterea, come nell'isonitrosochetocineolo, le funzioni stesse agiscono tutte nella sintesi del cloruro di solforile?

Per eseguire le esperienze quantitative necessarie alla sua soluzione, si sono intanto fatte numerose ricerche per riunire il materiale adatto. Si volevano costituire serie di composti d'eguale struttura fondamentale nei quali solamente variassero e il numero e la qualità delle funzioni catalizzatrici, appunto per potere determinare in che rapporto queste variazioni stessero con i risultati della sintesi eseguita in presenza di ogni termine delle serie. E ancora si volevano prendere in esame composti che ai sudetti requisiti unissero quello di resistere alla clorurazione, per non dover tenere conto di questa circostanza nella discussione dei risultati. Invero, la valutazione dei suoi effetti, dovendosi basare piuttosto che sulla quantità di cloro combinatasi in un dato tempo con il catalizzatore, sulla quantità di quest'ultimo rimasta inalterata e attiva, sarebbe stato un lavoro assai lungo, implicante la conoscenza del modo di clorurarsi dei sudetti composti, ecc. ecc. Non è stato quindi un compito facile trovare le serie desiderate, pure se n'è venuti a capo e si può citare per esempio la seguente, che prende come base il cineolo e nella quale si ha la progressiva aggiunta di una funzione catalizzatrice a quella già esistente, costituita dall'ossigeno etereo del ponte:

```
       CH3              CH3              CH3
        |                |                |
        C                C                C
       / \              / \              / \
  H2C/  o  \CH2    H2C/  o  \CO     H2C/  o  \CO
   |    |            |   |    |      |    |   |
   |    C            |   C    |      |    C   |
   |   / \           |  / \   |      |   / \  |
  H2C H3C CH3 CH2  H2C H3C CH3 CH2  H2C H3C CH3 C = N.OH
     \     /          \     /          \     /
      CH               CH               CH

          CH3                      CH3
           |                        |
           C                        C
          / \                      / \
    H2C/   o  \C = N.OH      H2C/   o  \C = N
     |     |    |              |    |    |    \
     |     C    |              |    C    |     O
     |    / \   |              |   / \   |    /
    H2C H3C CH3 C = N.OH      H2C H3C CH3 C = N
       \      /                  \      /
        CH                        CH
```

Per mezzo di questa serie, nel passaggio dalla mono- alla diossima del dichetocineolo, si ha inoltre la possibilità di stabilire un paragone fra l'attività dei gruppi carbonilico e ossimico.

Riconosciuti i valori relativi dell'attività catalizzatrice delle singole funzioni ossigenate e l'effetto dell'accumularsi di esse in una stessa molecola, si avrà il modo, insieme con i dati già raccolti (l. c.), di formulare i criteri per la sintesi dei migliori catalizzatori della reazione fra cloro e anidride solforosa.

In questi ultimi tempi si è parlato di preparazione di catalizzatori selettivi o specifici nel campo di quelli inorganici. Ecco qualche esempio per mostrare come fu raggiunto l'intento. Il nero di platino, già di per sè, come ha messo in evidenza Cusmano [3], in molti casi, catalizzando riduzioni con idrogeno, esercita un'azione selettiva di fronte a più reazioni in concorrenza; ma una tal azione può essere artificialmente ottenuta o « stancando » il platino, o riscaldandolo a determinata temperatura, o « avvelenandolo » con opportune dosi di sostanze organiche e inorganiche. Così Vavon [4] mise in evidenza che per mezzo di platino « stanco » (cioè usato lungamente in un processo di riduzione), ovvero

[3] Ann. chim. appl., 12, 123 (1919); *Cusmano* e *Della Nave*, questa Gazzetta, 51, I, 65 (1921); *Cusmano* e *Boccucci*, Ibid., 53, 949 (1923). [4] Comptes Ren. 158. 411 (1914).

anche tenuto per qualche tempo a 200° si può ridurre il doppio legame estraciclico del limonene, risparmiando quello ciclico. Vavon e Husson [5] poi, avvelenando con dosi sempre crescenti di solfuro di carbonio un campione di nero di platino, capace di catalizzare, allo stato di purezza, la riduzione di tre sostanze diverse ottennero l'esclusione successiva di esse dalla reazione. Rosenmunde e Zeitsche [6] difronte alla riduzione dei cloruri acidilici con idrogeno e palladio, ricorsero con successo all'avvelenamento parziale di questo, per limitare al primo o al secondo gradino la reazione che, con il metallo puro, conduce invece a un miscuglio dei tre successivi termini d'idrurazione, aldeide, alcool, idrocarburo.

Come si vede. in tutti questi casi si utilizza, limitandone gli effetti, il fenomeno dell'avvelenamento: l'attività primitiva di un catalizzatore viene attenuata per adattarlo a determinati fini; ma essa può anche essere « esaltata ». Rimanendo sempre nel campo della idrogenazione catalitica, ricordiamo che Ipatiew [7] stabilì che la riduzione ad alta temperatura dei doppi legami etilenici e aliciclici con idrogeno e rame riesce più completamente, se a questo metallo si uniscono traccie di ferro.

Rosenmunde e Zeitsche fanno una teoria dell'« avvelenamento parziale » e ne deducono che non solamente è possibile, per suo mezzo, modificare le proprietà primitive di un catalizzatore per averne un « catalizzatore specifico » ma è anche possibile trasformare in catalizzatore una sostanza inerte. Ma in verità essi ottennero sperimentalmente il primo risultato ed esso solo; ed è da aggiungere che gli AA. procedettero ai loro ingegnosi avvelenamenti per tentativi, data l'oscurità che avvolge la natura dei rapporti fra i metalli Pt o Pd e le sostanze organiche che possono alterarne l'attività catalitica.

Per la scelta o la preparazione dei nostri catalizzatori si è avuta invece una guida nella conoscenza della struttura e delle reazioni dei composti organici considerati. Pensando che la proprietà della canfora, scoperta da Schultze (l. c.), meglio che all'insieme della molecola, sia dovuta al carbonile, si è potuto verificare la fondatezza dell'ipotesi, influendo opportunamente sulle proprietà del carbonile con modificazioni nella molecola canforica; e a questo modo si è anzi riconosciuto che la proprietà si restringe all'atomo d'ossigeno e che quindi tutte le sostanze con funzioni ossigenate al carbonio e, come nelle ossime, all'azoto, possono agire da catalizzatori nella sintesi del cloruro di sol-

(5) Ibid. 175, 277 (1922). (6) Ber., 54, 425, 638 (1921). (7) Ber., 43, 3387 (1910).

forile. Per la stessa via si è inoltre riconosciuto che i nostri catalizzatori, come quelli inorganici, sono anch'essi soggetti all'« avvelenamento »; ma qui il fenomeno prende la forma precisa d'una reazione — la clorurazione — e può essere quindi combattuto con quei mezzi che si usano per impedire o ritardare una reazione. L'analogia ha, poi, indicato quali altri atomi o gruppi atomici manifestano la medesima azione del cloro e devono essere sostituiti o mascherati ove le sostanze che li contengono si vogliano impiegare come catalizzatori. Infine, sempre per mezzo di trasformazioni chimiche ben definite, si sta ricercando se può riprodursi il fenomeno dell'esaltazione. Si avrebbero allora tutti i dati per procedere alla scelta o alla sintesi dei migliori catalizzatori della reazione di Schültze.

E' superfluo notare che i criteri seguiti sono generalmente applicabili; e che sulla scorta di questo lavoro si potrà pervenire ai medesimi risultati anche per altre reazioni, riordinando e sfruttando le conoscenze che si hanno sull'attività catalitica delle funzioni organiche.

Seguirà tra breve la parte sperimentale dovuta al laureando signor Luca Costa.

Pisa. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Settembre 1924

PORLEZZA C. e GATTI U. — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. - II. Metiletilchetone e dietilchetone.

I. - Esperienze con metiletilchetone.

1. Abbiamo in una precedente Nota [1] riferito circa l'azione dell'idruro di calcio sull'acetone: l'analogia di comportamento riscontrata tra idruro di calcio ed altre sostanze (quali l'ossido di calcio, il carburo di calcio, il calcio metallico), che pure agiscono da condensanti sull'acetone, ci ha indotti ad estendere le nostre ricerche sperimentali ad altri chetoni omologhi della serie grassa, circa i quali nessuno studio, in relazione appunto all'idruro di calcio, ci risultava che fosse stato fatto finora.

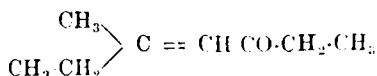
[1] Questa Gazzetta. 54. 491 (1924).

Ci limitiamo ad esporre qui quanto riguarda a tale proposito il metiletilchetone.

Solo poche e limitate indagini sui prodotti di condensazione, direttamente ottenuti da tale chetone, esistono nella letteratura chimica, e nell'accennare brevemente ai risultati delle ricerche in parola, mettiamo specialmente in evidenza quanto più interessa il nostro studio comparativo.

Prescindendo dalle esperienze di Paulow ([2]) che ottenne un composto $C_8H_{14}O$, bollente a 167-168°, facendo agire cloruro di propionile e zincometile sul metiletilchetone, offrono per noi più interesse le ricerche di Schramm ([3]), il quale facendo agire sodio metallico sul metiletilchetone in soluzione benzolica ottenne tra l'altro il composto $C_8H_{14}O$, bollente a 163-165° (729 mm.), le cui proprietà e composizione concordavano coll'omologo dell'ossido di mesitile ottenuto da Paulow. Di più egli isolò anche una frazione 243-253° corrispondente alla combinazione omologa dell'acetoforone, e della formula $C_{12}H_{20}O$.

Barbier e Leser ([4]), impiegando HCl gassoso come agente di concondensazione del metiletilchetone, ottennero l'omologo superiore dell'ossido di mesitile, $C_8H_{14}O$, e precisamente un chetone bollente a 158-160°, a pressione ordinaria, per il quale essi diedero la formula:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix} \Big\rangle C = CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Il suo semicarbazone fondeva a 167-168°.

Bodroux e Taboury ([5]), facendo agire carburo di calcio a caldo sul metiletilchetone ottennero pure un chetone bollente a 158-160° e il cui semicarbazone fondeva a 114-115°. A questo chetone che, come gli autori stessi osservarono, dalle sue costanti risultava diverso da quello di Barbier e Leser, Bodroux e Taboury trovarono tuttavia spettare la stessa formula bruta e la stessa formula di costituzione scritta sopra.

Inoltre Bodroux e Taboury ottennero anche una frazione di liquido che distillava a temperatura superiore, ma di essa non fu loro possibile separare i costituenti.

Descudé ([6]), facendo reagire in presenza di cloruro di zinco, metiletilchetone e cloruro di acetile ottenne il solito composto bollente a

([2]) Ann., **188**, 138 (1877). ([3]) Ber., **16**, 1581 (1883). ([4]) Bull. Soc. chim., [3], **31**, 278 (1904). ([5]) Bull. Soc. chim., [4], **3**, 829 (1908). ([6]) Ann. chim., [7], **29**, 494 (1903).

167-168°. e un secondo liquido bollente a 248 253°, che egli ritiene essere omologo del forone.

Braun e Kittel ([7]), per azione del sodio sul metiletilchetone, in presenza di soluzione di potassa ottengono il chetone $C_{12}H_{20}O$, col punto di ebollizione 256°.

Traube ([8]), nel corso di ricerche riguardanti l'azione dell'ammoniaca sul metiletilchetone, isolò pure un olio bollente a 163-164° e della composizione $C_8H_{14}O$, che ritenne identico a quello ottenuto da Schramm.

Becker e Thorpe nel 1922 ([9]) hanno fatto reagire metiletilchetone con carburo di calcio seguendo il procedimento di Boudroux e Taboury. Essi ottennero il prodotto $C_8H_{14}O$ bollente a 164°-166°, il cui semicarbazone, cristallizzato dall'alcool, fondeva a 119°-120°; stabilirono inoltre che dei 3 possibili isomeri $C_8H_{14}O$ si era formato quello già ammesso dagli autori precedenti, e di cui abbiamo riportata sopra la formula di costituzione.

Recentemente un più esteso studio sui prodotti di condensazione del metiletilchetone è stato fatto da Ekeley e Hove ([10]), impiegando agenti condensanti di varia natura: acido solforico, etilato sodico, acido cloridrico gassoso. Con tutti e tre questi mezzi condensanti essi ottengono gli omologhi dell'ossido di mesitile e del forone, che essi chiamano rispettivamente ossido di omo-mesitile e omo-foroni.

Notiamo incidentalmente che a noi pure sembra giusta la denominazione di omoforoni, e appunto per analogia e maggiore comodità di nomenclatura riteniamo sia più opportuno chiamare *omomesitone* l'omologo superiore dell'ossido di mesitile, inquantochè, come già dicemmo nella nota precedente, Knoevenagel aveva proposto di chiamare mesitone l'ossido di mesitile.

Ciò diciamo perchè nel seguito della presente nota useremo costantemente questa denominazione.

L'omomesitone ottenuto dagli autori ora menzionati bolliva tra 156-160° (625 mm): il semicarbazone ottenuto nel modo indicato da Knoevenagel, ha dimostrato essere un miscuglio di due parti: una fondente a 140°, l'altra a 108°.

Dalle esperienze eseguite gli autori hanno dedotto che degli omomesitoni possibili si forma in tutti i casi soltanto quello corrispondente alla formula di costituzione già riportata indietro e già stabilita da Barbier e Leser da Boudroux e Taboury e da Becker e Thorpe.

([7]) Monatsh., **27**, 801 (1906). ([8]) Ber., **42**, 3299 (1909). ([9]) Journ. ch. Soc., **121**, 1303 (1922). ([10]) Journ. Am. chem. Soc., **45**, 1917 (1923).

In riguardo poi agli omotoroni essi hanno trovato che con acido cloridrico se ne ottiene uno solo; invece l'acido solforico e l'etilato sodico hanno fornito tre composti: l'omoforone, omologo del forone, e due omoisoforoni, omologhi dell'isoforone.

I dati relativi ai diversi omoforoni ($C_{12}H_{20}O$) sono i seguenti:

Peso molecolare :	180,22		
Punto di ebollizione	omoforone	:	206-210° (625 mm)
	omoisoforone	:	256-260° (630 mm)
	omoisoforone	:	280 285° (630 mm)

2. Noi abbiamo, anche in queste ricerche, impiegato l'idruro di calcio delle « Elektrochemischen Werke » di Bitterfeld.

Il metiletilchetone venne da noi purificato e distillato, utilizzando la frazione passante tra 79°,2-79°,5.

Come per l'acetone il trattamento con idruro, finemente polverizzata, fu fatto in palloncino con tappo provvisto di valvola Bunsen.

L'esame dei prodotti di condensazione ottenuti veniva fatto dopo un certo tempo, estraendoli con etere, e sottoponendo quindi l'estratto etereo alla distillazione frazionata a pressione ordinaria.

Preparazione 1ª :

Metiletilchetone : gr. 65
Idruro di calcio : gr. 16
Durata dell'esperienza : 888 ore (37 giorni)

Nel trattamento, venne aggiunto CaH_2 a piccole porzioni, per evitare reazione energica, mantenendo il palloncino, in bagno d'acqua fredda, onde impedire un notevole riscaldamento.

Dopo parecchi giorni, dacchè l'idruro era a contatto con metiletilchetone, si notava una debole colorazione giallo-verdastra del liquido stesso e la presenza di odore gradevole.

L'estratto, ottenuto mediante ripetuti trattamenti con etere (trascorso il tempo suindicato), fornì per distillazione frazionata, le porzioni riportate nella seguente tabella:

TABELLA I. — **Distillazione frazionata.**

Temp. di distill.	Quant. distill.	Annotazioni
75-90°	gr. 0,7	Liquido incoloro, costituito dal metiletilchetone.
100-163°	» 1.4	Liquido incoloro, di gradevole odore di menta canforata.
163-167°	» 2.6	Liquido giallo-verdastro di odore di canfora. La colorazione e l'odore vanno accentuandosi col crescere della temperatura di ebollizione dei prodotti
167-214°	» 5.5	
214-222°	» 2,3	
222-246°	» 3,0	
246-256°	» 3.6	
256-262°	» 1,7	
262-268°	» 3.1	
268-285°	» 2 5	

Preparazione 2ª:

Durata : 484 ore
Metiletilchetone : 70 gr. circa
Idruro di calcio : 20 gr. circa

L'idruro di calcio, aggiunto dapprima al metiletilchetone a porzioni piuttosto grandi, nel palloncino munito di valvola Bunsen, giunse a provocare l'ebollizione del liquido, per cui il palloncino venne poi raffreddato immergendolo in bagno d'acqua: in seguito l'aggiunta venne fatta a dosi minori, e ad intervalli di qualche minuto.

Terminata l'aggiunta si sentiva già nel liquido l'odore di menta, che andava sempre più intensificandosi nei seguenti giorni, mentre il liquido acquistava un colore verde giallastro via via più appariscente.

Dopo 20 giorni fu fatto l'estratto etereo, e svaporato l'ètere, il liquido venne sottoposto a distillazione frazionata.

TABELLA II. — **Distillazione frazionata.**

Temperatura di distillazione	Quant. distill.	Annotazioni
75-90°	gr. 10	Metiletilchetone inalterato
100-163°	» 8.1	Liq. incol. di odore menta
163-167°	» 3	
167-214°	» 3,2	Liquido debolmente giallo-verdastro di odore analogo alla canfora
214-216° (temp. massima)	» 0,4	

3. Delle frazioni ottenute per distillazione frazionata dei prodotti, nelle precedenti preparazioni, esaminammo la 163-167°, la 214-222°, la 246-256° e la 262 268°, opportunamente raccolte entro tali limiti di temperatura, in base ai punti di ebollizione dei prodotti di condensazione del metiletilcbetone, già studiati dai precedenti sperimentatori.

Questo per poter poi dedurre dall'esame analitico dati opportuni per stabilire una maggiore o minore analogia tra il comportamento dell'idruro, e quello di altri condensanti.

La frazione 163-167° della 1ª e 2ª preparazione ha fornito i dati raccolti nella seguente tabella.

Notiamo che il peso molecolare è stato determinato per via crioscopica, sulla sostanza sciolta in benzolo.

TABELLA III.

Calcolato per $C_8H_{14}O$ (omomesitone)		Trovato	
		I. prep.	II. prep.
Composizione	C = 76.19 %	76,09 %	76,14 %
	H = 11.11 %	11,14 %	11,01 %
Peso molecolare	126,15	125	124

Abbiamo inoltre preparato il derivato dell'omomesitone (fraz. 163-167° della 1. e 2. prep.) con la semicarbazide, eseguendo il trattamento col cloridrato di questa in soluzione acquosa, ed in presenza di un po' di acetato di sodio. e di alcool etilico.

Dopo un po' di tempo si ebbe formazione di un precipitato bianco, cristallino. facilitata da aggiunta di poche goccie di acqua.

Esso, dopo filtrazione e ripetuta cristallizzazione dall'alcool, diluendo con acqua, venne poi seccato e riscaldato fino alla fusione.

Si cominciò a notare verso 114° un rammollimento ; a 137° il prodotto era già fuso in grande parte : il termine della fusione venne individuato verso 140° circa.

Il composto, lasciato solidificare e poi nuovamente riscaldato, mostrò fusione completa fra 115-117°.

Quest'ultimo valore è in accordo con quanto avevano trovato Bodroux e Taboury per il loro omomesitone (ricavato per condensazione del metiletilchetone, con CaC_2), però il grande intervallo in cui avviene la fusione inizialmente, ci autorizza a ritenere esatta l'osservazione di Ekeley e Hove, che cioè si tratta di un miscuglio.

Ad ogni modo poichè la conclusione a cui giungono concordemente gli autori citati è che tale frazione (163-167°) a press. ordinaria sia costituita dall'omomesitone avente la formula di costituzione già riportata, possiamo concludere, in base a questo ed ai dati analitici e alle determinazioni di peso molecolare eseguite, che anche nel nostro caso, cioè usando come condensante il CaH_2, si sia ottenuto il composto della costituzione sopra accennata.

I dati relativi alle frazioni superiori da noi esaminate, sono riportati per brevità nella seguente tabella.

Tabella IV.

	Calcolato per $C_{12}H_{20}O$	Trovato per la frazione		
		214-222° (omoforone)	246-256° (omo-isofor.)	262-268° (omo-isofor.)
Composizione centesimale	C=79,99 H=11,11	79,59 11,09	79,78 11,17	79,74 11,01
Peso molecolare	180,22	167	180	177

Facciamo rilevare che i dati precedenti si riferiscono solo a prodotti della 1ª preparazione, poichè la 2ª si dimostrò povera di prodotti di condensazione superiori all'omomesitone.

I dati analitici ed in generale le determinazioni di peso molecolare dimostrano che siamo in presenza di omo-toroni isomeri, con tutta probabilità analoghi a quelli ottenuti da Ekeley e Hove.

Abbiamo limitate a questo le nostre indagini, sia perchè ancora Ekeley e Hove non sono giunti ad una caratterizzazione netta di tali omoforoni, sia anche perchè scopo del nostro studio era di vedere, come già abbiamo detto, se ed in quanto, l'azione dell'idruro di calcio differiva da quelli degli altri mezzi condensanti.

4. Analogamente a quanto già facemmo per l'acetone, anche qui con criterio conforme ci siamo interessati di studiare il comportamento del *metiletilchetone con calcio metallico*, non essendo stato finora sperimentato in riguardo a tale chetone neppure questo mezzo di condensazione.

Preparazione :

Metiletilchetone : gr. 15
Calcio (raspatura) : » 17

Il metiletilchetone, trattato con calcio, venne fatto bollire, per accelerare la reazione, dapprima per 5 ore, con refrigerante a ricadere; fu poi lasciato a sè nel palloncino munito di valvola Bunsen. Trascorsi 8 giorni il liquido odorava sempre di metiletilchetone: infatti, mediante estrazione eterea e svaporamento successivo dell'etere, venne poi riottenuto per distillazione in massima parte inalterato, e fu inoltre ricavata una porzione minima, non analizzabile, del solo prodotto passante tra 163-167°.

Il metiletilchetone inalterato (circa 13 gr.), fu quindi messo nuovamente a reagire con altri 5 gr. di calcio metallico, facendo bollire per oltre 11 ore, con refrigerante a ricadere. Alla fine la massa aveva assunto colorazione giallastra ed un gradevole odore mentaceo: per distillazione, previa estrazione con etere, dette in piccole quantità prodotti bollenti fino a 260°, i quali presentavano gli stessi caratteri organolettici di quelli corrispondentemente ottenuti con l'idruro.

Furono eseguite determinazioni crioscopiche e combustioni per le frazioni 163-167° e 246-256°, con i seguenti risultati concordanti con quelli ottenuti per le stesse frazioni nella condensazione con idruro.

Tabella V.

Calcolato		Fraz. 163-167° trov.	Calcolato		Fraz. 246-256° trov.
$C_8H_{14}O$	C = 76,19 %	75.86 %	$C_{12}H_{20}O$	C = 79,99	79.98 %
	H = 11,11 %	11,05 %		H = 11,11	11.20 %
	p. mol. 126.15	121		p. mol. 180,22	181

II. - **Esperienze con dietilchetone.**

5. Sui prodotti di condensazione del dietilchetone abbiamo un lavoro recentissimo di Ekeley e Scott Carpenter ([11]), i quali hanno fatto agire su tale chetone l'etilato di sodio.

Essi ottengono, analogamente a quanto già avevano fatto per il metiletilchetone, alcuni degli omologhi dell'omomesitone, dell'omoforone o omoisoforone, riuscendo in qualche caso anche a stabilire la struttura dei composti.

([11]) Jour. Am. chem. Soc., **46**. 446 (1924).

Dato il risultato delle esperienze che qui sotto esponiamo, non riteniamo di dover dettagliatamente riferire i dati delle esperienze dei due citati autori, ma piuttosto accennare, come per noi più interessante, alla esperienza negativa fatta da Bodroux e Taboury (loc. cit.), i quali non ebbero reazione tra carburo di calcio e dietilchetone.

6. 1ª *preparazione:*

Dietilchetone gr. 50
CaH_2 » 15
Durata esperienza: 1656 ore (69 giorni)

Il dietilchetone impiegato era della fabbrica Kahlbaum.

L'idruro, aggiunto rapidamente a porzioni al dietilchetone, provocava una appena percettibile reazione.

Il miscuglio venne lasciato a sè il tempo accennato: però già dopo un po' di tempo si notava una debole colorazione verde, che andava col tempo sempre più intensificandosi, fino al giallino.

Il liquido conservava sempre odore di dietilchetone: solo dopo un certo tempo vi si poteva sentire anche un debole odore di menta.

Venne eseguita, dopo i 69 giorni, la distillazione del prodotto liquido, previa filtrazione, per separarlo dall'idruro, quasi del tutto inalterato.

La distillazione frazionata fornì dietilchetone tra 99,5 e 102°: in fondo al palloncino di distillazione rimase una goccia di liquido giallo di odore gradevole.

La temperatura massima raggiunta dai vapori del distillato fu di 110°.

2ª *preparazione:*

Dietilchetone : gr. 56 circa
Idruro di calcio: » 15 »

Eseguito al solito il trattamento, il miscuglio venne fatto bollire con refrigerante a ricadere, per un tempo complessivo di 95 ore.

La durata di tempo in cui il dietilchetone è rimasto a contatto con idruro è stata di 14 giorni: l'ebollizione a ricadere venne fatta ad intermittenze durante tale periodo, ed effettuato mantenendo il palloncino in bagno d'olio di vasallina, riscaldato a 107-109°.

Il prodotto liquido, separato dal residuo per decautazione e successiva filtrazione, fornì alla distillazione quasi completamente chetilchetone, lasciando solo un debole residuo giallo-bruno, di odore gradevole.

Un tentativo di frazionamento, fatto poi distillando a parte il piccolo residuo ora detto, non ha permesso di raccogliere quantità analizzabile di liquido, ma però ha dimosirato che il termometro saliva con rapidità fino al di sopra di 200°.

Non si può dedurre con sicurezza se si trattasse effettivamente di prodotto di condensazione del dietilchetone, tanto più che non si può escludere che traccie di impurezze, condensabili con CaH_2, fossero presenti.

È lecito ad ogni modo concludere che nelle condizioni in cui abbiamo operato, tanto a freddo che alla temperatura di ebollizione del dietilchetone, la reazione con CaH_2 possa ritenersi nulla.

In questo dunque l'idruro di calcio si comporta come il carburo.

Anticipando su quanto verrà esposto in altra Nota, possiamo dire intanto che abbiamo avuto invece reazione tra idruro di calcio e acetofenone.

Qualitativamente perciò possiamo ritenere che i nostri risultati concordino in linea generale con quelli ottenuti da Bodroux e Taboury, e poichè questi concludevano che tra i chetoni studiati solamente quelli che possedevano l'aggruppamento -CO-CH_3 subivano influenza condensante per parte del carburo di calcio, possiamo a tale conclusione giungere per ora anche noi in riguardo all'idruro di calcio.

7. Riassunto e conclusioni.

Riassumendo quanto è stato esposto in questa Nota, abbiamo che:

1. Sono state eseguite esperienze circa l'azione dell'idruro di calcio sul metiletilchetone in diverse condizioni.

2. Si sono eseguite sui prodotti di distillazione, combustioni, determinazioni di peso molecofare e preparazioni di un derivato con la semicarbazide.

3. È stato studiato il comportamento del calcio metallico con metiletilchetone, per istituire il confronto col comportamento dell'idruro.

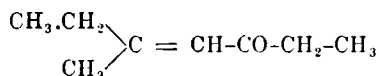
4. Sono stati anche in questo caso distillati frazionatamente i prodotti ottenuti, eseguendo combustioni e determinazioni di peso molecolare.

5. È stato studiato il comportamento dell'idruro di calcio con dietilchetone.

Per quanto riguarda le conclusioni, pur rimettendo anche ora qualche deduzione più generale a esperienze ultimate, crediamo di poter trarre dalle nostre precedenti ricerche e dalle attuali, le seguenti:

1. Come già si era osservato per l'acetone, anche per il metiletilchetone la qualità e quantità dei prodotti di condensazione ad alto punto di ebollizione cresce col prolungare il contatto col mezzo condensante.

2. Come con altri mezzi condensanti di natura acida e basica, anche con idruro di calcio si ottiene presumibilmente uno solo degli isomeri dell'omomesitone, e precisamente:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2 \searrow \\ \quad\quad\quad\quad C = CH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

Per quanto riguarda gli omologhi superiori si hanno risultati analoghi a quelli anche ultimamente ottenuti da Ekeley e Hove.

3. Si può ritenere che. come nel caso dell'acetone, il calcio rappresenta un mezzo di minore efficacia dell'idruro.

4. Sul dietilchetone l'idruro di calcio non mostra avere influenza condensante apprezzabile.

5. Dal punto di vista qualitativo, le esperienze da noi eseguite finora con idruro portano alla stessa conclusione a cui giunsero Bodroux e Tabury sperimentando con carburo, cioè che la condensazione, mediante idruro di calcio, ha luogo sui composti che contengono l'aggruppamento —CO—CH_3: in queste sostanze includiamo anche l'acetofenone, sulla cui condensazione con idruro di calcio riferiremo prossimamente.

Pisa. — Laboratorio di chimica generale della R. Università. Settembre 1924.

DIRETTORE: **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo l abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numer del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, l·a parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897 Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volum Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Abbreviazione	Titolo
Analyst	The Analyst.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	Chimie & Industrie.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	Moniteur scientifique.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
Radium.	Radium.
Rec. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	Revne des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischeuchemie.

ANNO LV. APRILE 1925 Fasc. IV.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arriva, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata, Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Bonino G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso (IX). (24-IV-925).

Denina E. — Analogie e differenze di comportamento delle varie forme di energia nelle trasformazioni invertibili e non invertibili. (14-IV-925).

Giua Michele. — Sulla polimerizzazione di alcuni derivati del cinnamiliden-acetofenone. (8-IV-925).

Mazzucchelli A. e **Vercillo A.** — Sull'indice di rifrazione di alcuni perclorati in soluzione acquosa. (6-IV-925).

Minunni G. — Nuove sintesi di gruppi eterociclici azotati. (1-IV-925).

Passerini M. — Sopra gli isonitrili (XII). Reazione fra fenilisonitrile e α-naftolo. (7-IV-925).

Passerini M. — Reazione del cianuro di potassio con i pernitroso derivati. (7-IV-925).

ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Sintesi per mezzo del magnesilpirrolo. Serie II. — (Nota V). Pirrolftalidi.

In una Memoria comparsa recentemente negli Atti della R. Accademia dei Lincei [1], ho riassunto le ricerche, che ho finora eseguite col magnesilpirrolo, ricerche che (comprese nello stesso titolo) si riferiscono pure ai magnesilderivati del pirrolo sostituito o condensato con altri nuclei come nell'indolo ed omologhi, e nel carbazolo. Dalla presentazione di quella Memoria ad oggi ho pubblicato altre quattro Note sullo stesso argomento e su argomenti che da esso hanno preso origine, per cui ritengo opportuno di comprendere queste e le successive, sempre sotto il titolo generico, ma con l'aggiunta di serie 2ª. — *B. Oddo.*

* * *

Nel descrivere nella Nota precedente [2] le due nuove sostanze isomere, la pirrolftaleina (dipirrilftalide) e l'acido pirrilpirrolenmetano-o-carbonico, ottenute per trattamento del magnesilpirrolo con cloruro di ftalile, ci si era proposti di stabilire se anche l'anidride ftalica avesse potuto fornire le stesse ftalidi pirroliche bisostituite, invece della pirrolenftalide ad un solo nucleo, che Ciamician e Dennstedt [3] riuscirono a preparare — assieme al corrispondente acido carbinolico — riscaldando in tubi chiusi, a 180-190°, una miscela di anidride ftalica e pirrolo in presenza di forti quantità di acido acetico glaciale, metodo che, come gli stessi AA. affermano, conduce contemporaneamente alla formazione di non poca quantità di materia resinosa.

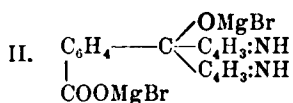
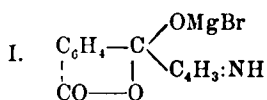
Le esperienze che qui descriviamo dimostrano che anche col magnesilpirrolo i prodotti di reazione dell'anidride ftalica sono unicamente ftalidi monosostituite.

E' notevole tuttavia il fatto che, qualora s'impiegano quantità equimolecolari fra i due corpi reagenti, rimane sensibilmente inalterata la metà dell'anidride ftalica; usando invece per una molecola di anidride due molecole di magnesilpirrollo, si riottiene la metà circa del pirrolo

(1) **Memorie Accad. Lincei, 14**, 509 (1924). (2) *B. Oddo* e *F. Tognacchini*, questa Gazzetta, **53**, I, 265 (1923). (3) Questa Gazzetta, **15**, 25 (1885).

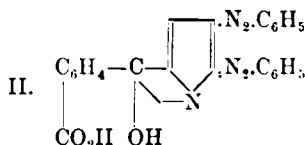
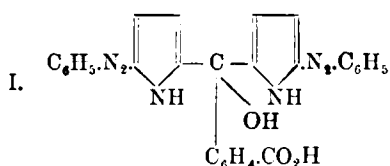
impiegato. La reazione quindi non si arresta alla formazione del composto I, che pure sarebbe sufficiente per la formazione della pirrolenftalide, ma a quello II cioè con due molecole di magnesiaco:

I. $C_6H_4—C(OMgBr)(C_4H_3:NH)$, with C_6H_4 and C joined through $CO—O$

II. $C_6H_4—C(OMgBr)(C_4H_3:NH)(C_4H_3:NH)$, with $COOMgBr$ on C_6H_4

Da quest'ultimo poi, analogamente a quanto si verifica nell'ebollizione con acidi e con alcali della pirrolftaleina, si passa alla pirrolenftalide con contemporaneo distacco di una molecola di pirrolo.

Nel citato lavoro si è accennato che la pirrolftaleina ha la proprietà di copularsi con i diazoniocomposti. Avendo ultimate le ricerche su tale argomento le riportiamo pure in questa Nota. Al pari della pirrolftaleina, la pirrolenftalide è capace di copularsi per fornire, come essa, bisazocomposti. Ora siccome la copulazione avviene in soluzione alcalina, sono i due acidi corrispondenti carbonilici che vengono copulati ([4]); ai detti bisazo dovrebbero competere quindi rispettivamente le costiiuzioni I e II:

I. $C_6H_5.N_2.C_4H_2(NH)—C(OH)(C_6H_4.CO_2H)—C_4H_2(NH).N_2.C_6H_5$

II. $C_6H_4(CO_2H)—C(OH)—C_4H(N_2.C_6H_5)(N_2.C_6H_5):N$

Senonchè essi non si sciolgono a freddo negli idrati alcalini, per cui bisogna ammettere che si produca una retrocessione nelle formole lattoidi, durante i rispettivi processi di copulazione:

([4]) Ricordiamo che l'acido carbinolico della pirrolftaleina, cioè l'acido dipirrilfenilcarbinolo-o-carbonico esiste solo in soluzioni alcaline. Appena si cerca di averlo allo stato libero perde una molecola di acqua e fornisce l'acido stabile, pirrilpirrolenmetano-o-carbonico, che è poi un isomero della pirrolftaleina. L'acido carbinolico invece della pirrolenftalide è solubile, ed una tale differenza rimane giustificata dalla diversa loro costituzione. Vedi il citato lavoro di B. Oddo e F. Tognacchini.

a) $C_6H_4-C\begin{smallmatrix}C_4H_3:NH\\C_4H_3:NH\end{smallmatrix}$ / $CO-O$ $\xrightarrow{+NaOH}$ $C_6H_4-C\begin{smallmatrix}C_4H_3:NH\\C_4H_3:NH\end{smallmatrix}$ / $COONa$ OH $\xrightarrow[+2R.N_2Cl]{-NaCl.HCl.H_2O}$

pirrolftaleina

III. $C_6H_4-C\begin{smallmatrix}C_4H_2\begin{smallmatrix}NH\\N_2.R\end{smallmatrix}\\C_4H_2\begin{smallmatrix}NH\\N_2.R\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$ / $CO-O$

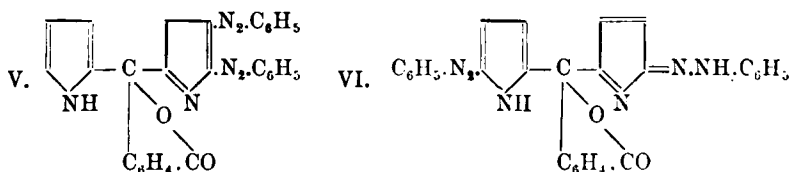
b) C_6H_4-C- (pirrolenico, N) / $CO-O$ $\rightarrow$ C_6H_4-C- (pirrolenico, N) / CO_2Na OH $\rightarrow$ IV. C_6H_4-C- (pirrolenico, N; $.N_2.C_6H_5$, $.N_2.C_6H_5$) / $CO-O$

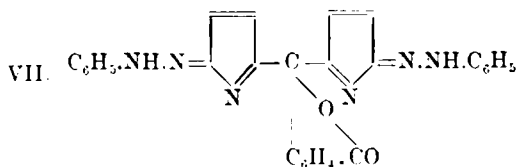
pirrolenftalide

Sono invece solubili negli acidi anche diluiti (HCl e H_2SO_4); sono colorati, e mostrano proprietà coloranti, così come avviene con i comuni azopirroli. Aggiungendo alle soluzioni acide colorate dello zinco, si passa ai leucoderivati, e si può ritornare alle basi colorate per aggiunta di qualche goccia di cloruro ferrico.

Questo comportamento, pertanto, se trova spiegazione in un composto a struttura pirrolenica (IV) (la pirrolenftalide è pur'essa colorata), non si addice invece ad prodotto a doppio nucleo pirrilico, quale verrebbe ad essere il bisazo della pirrolftaleina (questa è incolora allo stato libero), secondo la formola III; è da ritenere quindi che anche ad esso spetti una costituzione asimmetrica, con un anello pirrolenico a due sostituenti (V), oppure la formola idrazonica (VI o VII) dei comuni azopirroli (5):

V. (pirrolo, NH) $-C-$ (pirrolenico, N; $.N_2.C_6H_5$, $.N_2.C_6H_5$) / O / $C_6H_4.CO$

VI. $C_6H_5.N_2.$ (pirrolo, NH) $-C-$ (pirrolenico, N; $=N.NH.C_6H_5$) / O / $C_6H_4.CO$

(5) *Bamberger*, Ann., **305**, 299 (1899); *Plancher* e *Soncini*, questa Gazzetta, **32** II, **447** (1902).

$$\text{VII.}\quad C_6H_5.NH.N=\!\!\left[\text{pirrolo}\right]\!\!-C-\!\!\left[\text{pirrolo}\right]\!\!=N.NH.C_6H_5 \qquad O,\; C_6H_4.CO$$

Noi riteniamo si possa escludere la formula VII, fornendo il composto un derivato argentico; siccome poi un analogo derivato metallico non è possibile ottenere con la bisazopirrolenftalide, si ha una conferma della costituzione assegnata a detto prodotto.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — Azione dell'anidride ftalica sul magnesilpirrolo.

Pirrolenftalide ed acido pirrolenfenilcarbinolo-o-carbonico.

Data la poca solubilità in etere dell'anidride ftalica, questa (gr. 7,4) previamente purificata per sublimazione, venne posta in un allunga di vetro, sormontatata da un refrigerante a ricadere, e comunicante per il basso col pallone di reazione. Riscaldando a bagno maria, l'anidride si scioglie, a poco a poco, in virtù della pioggia di etere che in tal modo viene a cadere su di essa. Giunta a contatto con la soluzione eterea di magnesilpirrolo (da gr. 11 di C_2H_5Br, gr. 2,4 di Mg e gr. 6,7 di pirrolo), si produce un torbido, dapprima biancastro, poi rossobruno. Si lascia raffreddare, si tratta con ghiaccio, si discioglie il precipitato di sale basico di magnesio che si forma, mediante una corrente di anidride carbonica, si separa lo strato etereo dall'acquoso, previa filtrazione, e si esauriscono con altro etere le acque alcaline. Rimane sul filtro una discreta quantità di prodotto che purificato, per sublimazione, si presenta in bellissimi aghi setacei, gialli, fusibili a 240° ed è pirrolenftalide.

trov. %: N 7,14.

per $C_{12}H_7O_2N$ calc. : 7,11.

Di tutta la parte eterea, si distilla prima l'etere, poi si sottopone il residuo a distillazione a vapor d'acqua: passa del pirrolo, mentre la porzione non volatile, esaurita ripetutamente con acqua bollente, lascia separare altra pirrolenftalide.

L'estratto acquoso invece, dopo averlo esaurito con etere, si acidifica con acido solforico diluito; si separa così un abbondante precipitato, facilmente resinificabile, che viene subito estratto con etere, ed è costituito da acido pirrolenfenilcarbinolo o-carbonico, insieme a un po' di pirrolenttalide. Per separare l'acido se ne prepara il sale di ammonio, trattando il residuo nerastro, che si ottiene, con ammoniaca a freddo; per successiva acidificazione il prodotto riprecipita in piccoli mammelloni appena giallastri, fusibili a 179-180°, facilmente trasformabili nell'anidride corrispondente. Infatti, riscaldandolo in un tudicino, esso dapprima fonde, dando un liquido nero denso, svuluppa poi vapore acqueo, successivamente sublima lungo le pareti fredde del tubicino in aghi lunghi, gialli, caratteristici della pirrolenftalide. Anche evaporando a bagno maria la soluzione acquosa dell'acido pirrolenfenilcarbinolo-o-carbonico, specialmente in presenza di ammoniaca, esso si trasforma completamente in pirrolenftalide, sopratutto se si ha cura di rinnovare l'acqua che man mano si evapora.

Il sale d'argento, preparato secondo le indicazioni date da Ciamician e Dennstedt (loc. cit.), diede le seguenti percentuali:

trov. %: Ag 33,61.

per $C_{12}H_8O_3NAg$ calc. : 33.54.

Dell'acido pirrolenfenilcarbinol-o carbonico siamo riusciti ad ottenere il sale di ammonio libero, facendo passare una corrente di ammoniaca secca in una soluzione etereo-alcoolica dell'acido: si ebbe un precipitato in lunghi aghi bianchi, setacei, fusibili a 230°. In soluzione acquosa dà:

con cloruro ferrico: precipitato amorfo giallo;

con cloruro mercurico: precipitato amorfo bianco;

con sali di rame: precipitati amorfi, colorati in verde;

con cloruro di calcio: precipitato cristallizzato a rosette.

Il sale di argento è discretamente solubile in acqua, a differenza di quelli di piombo e di bismuto; anche questi ultimi però sono bianchi e caseosi.

II. — **Bisazopirrolftaleina** (formola V o VI).

Si ottiene aggiungendo a 0° una soluzione di cloruro di fenildiazonio a una soluzione alcalina di pirrolftaleina (ottenuta per ebollizione con idrato sodico), nel rapporto di due molecole del primo per una della seconda; si separa subito un abbondante precipitato rosso-bruno, che viene raccolto e lavato, fino a scomparsa della reazione alcalina

nelle acque di lavaggio. È da notare che la copulazione si ha solo operando in ambiente alcalino.

La benzolbisazopirrolftaleina è solubilissima in benzolo, etere acetico e acetone; solubile in alcool, etere ed acido acetico; poco solubile in benzina ed etere di petrolio; insolubile in acqua. Cristallizzata da acqua ed alcool fonde a 126°.

	trov. °/₀	: N	17,99.
per $C_{28}H_{20}O_2N_6$ (bisazoderivato)	calc.	:	17,79.
per $C_{22}H_{16}O_2N_4$ (monoazoderivato)	»	:	15.21.

Trattata, anche in piccolissima quantità, con acido solforico concentrato, fornisce una bellissima colorazione bleu-oltremare che, per diluizione, passa al rosso porpora; con acido nitrico conc. dà una bellissima colorazione violetta, che per diluizione passa al rosso-porpora; con gli idrati alcalini concentrati si scioglie soltanto all'ebollizione, per l'apertura del nucleo lattonico.

Quest'ultima soluzione alcalina, colorata intensamente in rosso lampone, acidificata con acido cloridrico diluito, si colora in un bellissimo violetto ametista; la colorazione scompare aggiungendo alla soluzione acida un granellino di zinco. Basta però aggiungere, come si è ricordato, alla soluzione del leucoderivato poche gocce di cloruro ferrico, perchè ricompaia la colorazione. Analogo comportamento si ha acidificando la soluzione alcalina della benzolbisazopirrolftaleina con acido solforico diluito; in questo caso però si ottiene una colorazione giallo-aranciata, con un bel dicroismo violaceo. La colorazione anche qui scompare, aggiungendo alla soluzione acida un granellino di zinco e ricompare per azione degli ossidanti.

Aggiungendo a soluzioni idroalcooliche di benzolbisazopirrolftaleina poche gocce di soluzione di nitrato di argento e una goccia di ammoniaca si ottiene un precipitato violetto scuro, solubile in ammoniaca, ed è il derivato all'idrogeno immidico.

III. — **Bisazopirrolenftalide** (formola IV).

La copulazione della pirrolenftalide fu eseguita come nel caso precedente. Si sciolsero a parte, riscaldando leggermente, gr. 5,6 di pirrolenftalide (1 molecola) nella quantità stechiometrica d'idrato sodico; alla soluzione filtrata si aggiunsero ancora 50 cc. di soluzione normale di idrato sodico, si da potere mantenere la reazione decisamente alcalina. Preparata intanto la soluzione del cloruro di fenildiazonio (2 mo-

lecole), si versò, a goccia a goccia, operando a 0°, sulla soluzione alcalina della pirrolenftalide. La copulazione avviene istantanea; si separa un prodotto fioccoso, rosso bruno, che si raccoglie e si lava bene, fino a scamparsa della reazione alcalina nelle acque di lavaggio.

La benzolbisazopirrolenftalide è solubilissima in benzolo, etere acetico, acetone; solubile in alcool ed acido acetico; quasi insolubile in etere di petrolio e benzina, insolubile in acqua. Purificata da alcool ed acqua fonde a 108-110°.

trov. %: N 17,36.

per $C_{24}H_{15}O_2N_5$ (bisazoderivato) calc. : 17,28.

per $C_{18}H_{11}O_2N_3$ (monoazoderivato) » : 13,95.

Si è cercato anche di ottenere un monoazocomposto, trattando la pirrolenftalide in soluzione alcalina col cloruro di fenildiazonio in rapporto equimolecolare, ma circa la metà di essa rimane inalterata e la si può riottenere per acidificazione delle acque madri.

Il bisazocomposto della pirrolenftalide presenta quasi gli stessi caratteri organolettici del bisazocomposto della pirrolftaleina; e con questa ha pure in comune varie reazioni. Infatti con acido solforico conc., anche in traccia, dà una bellissima colorazione bleu-oltremare, che per diluizione passa al rosso porpora; con acido nitrico conc. fornisce una bellissima colorazione violetta, che per diluizione passa al rosso; negli idrati alcalini, in soluzione concentrata, è insolubile a freddo; si scioglie solo all'ebollizione, per l'apertura del nucleo lattonico. Tale soluzione alcalina, anch'essa di color rosso lampone, si comporta cogli acidi minerali diluiti come la soluzione alcalina della benzolbisazopirrolftaleina.

Non fornisce un derivato argentico, corrispondentemente alla formola assegnatagli.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Settembre 1924.

ODDO Bernardo. — Sintesi per mezzo del magnesilpirrolo. Serie II. — (Nota VI). Rilievi sulla costituzione delle pirrolenftalidi.

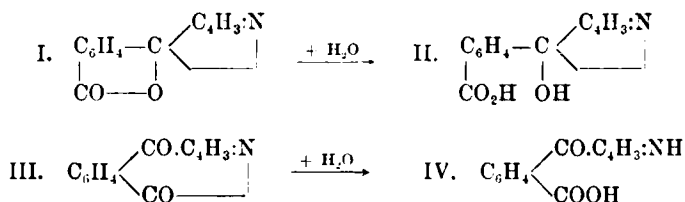
Nella Nota precedente si rileva che al prodotto di reazione fra anidride ftalica e magnesilpirrolo si è attribuita la costituzione di un derivato della ftalide, e si è ritenuto che l'acido che da tale prodotto ne deriva sia l'acido pirrolenfenilcarbinolo-o-carbonico.

Dette formole non sono però le sole possibili e siccome non si è arrivato ancora a dimostrarne qualcuna in modo rigoroso, della confusione regna in letteratura, che sarebbe bene togliere.

Io mi proverò di raggiungere tale scopo, alla stregua dei nuovi fatti acquisiti, dopo di avere brevemente accennato alle principali divergenze al riguardo.

Quando Ciamician e Dennstedt nel 1885 [1] studiarono, per i primi, l'azione dell'anidride ftalica sul pirrolo, ritennero che fra le formole possibili che si potevano attribuire ai due prodotti ottenuti da tale reazione:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_4-C\langle^{C_4H_3:N}_{\ } \\ \ \ |\qquad\ \ | \\ CO-\!\!-O \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \text{II.}\ \begin{array}{l} C_6H_4-C\langle^{C_4H_3:N}_{\ } \\ \ \ |\qquad\ \ | \\ CO_2H\ \ OH \end{array}$$

$$\text{III.}\ C_6H_4\langle^{CO.C_4H_3:N}_{CO} \xrightarrow{+H_2O} \text{IV.}\ C_6H_4\langle^{CO.C_4H_3:NH}_{COOH}$$

le più attendibili fossero rispettivamente la I e la II. Il prodotto anidridico cioè veniva considerato — indipendentemente dalla posizione d'attacco nel nucleo tetrolico — come un derivato della ftalide, la pirrolenftalide, e l'altro non era che l'acido corrispondente, l'acido pirrolenfenilcarbinolo o carbonico. Con le formole IV e III, si sarebbe invece trattato di un acido pirroilbenzoico e della sua anidride. A ciò furono indotti sopratutto per il fatto che il prodotto anidridico, analogamente a quanto allora era stato osservato da V. Mayer [2] con alcune anidridi lattoniche, non reagisce con l'idrossilammina, mentre d'altra parte ai

[1] Questa Gazzetta, **15**, 25 (1885). [2] Ber., **17**, 817 (1884).

due prodotti spettava una struttura pirrolenica, non essendo riusciti ad ottenere con l'anidride un derivato argentico che potesse stabilire in essa la presenza del gruppo immidico —NH.

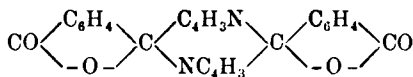
Poco tempo dopo reazioni di condensazione analoghe dell'anidride ftalica vennero ottenute con gli omipirroli (α- e β-metilpirrolo) da Dennstedt e Zimmermann [3], ma detti Autori sono ancora incerti sulla scelta di una delle due formole, già proposte per la pirrolenftalide e, riferendosi alla posizione d'attacco al nucleo tetrolico, suppongono che possa avvenire in α:

$$\text{(pirrolo)}\begin{matrix}-CO \\ N\!-\!-CO\end{matrix}\!\!>C_6H_4 \qquad \text{ovvero} \qquad \text{(pirrolo)}\!>\!\begin{matrix}C-C_6H_4 \\ | \quad\;\; | \\ O-CO\end{matrix}$$

Segue per ordine cronologico, un lavoro di Anderlini sopra alcuni derivati della pirrolenftalide [4], ed a proposito della costituzione di questo prodotto così si esprime: « La costituzione della pirrolenftalide ammessa da Ciamician e Dennstedt, non è stata dimostrata in modo assoluto, ma apparisce probabile da tutto il suo modo di comportarsi ». Volendo tuttavia trovare una conferma della formola I, non riesce nel nuovo tentativo di ottenere un composto idrazinico, malgrado, nel frattempo, venisse dimostrato che anche i lattoni, come per es. la ftalide, reagiscono con la fenilidgazina [5].

L'incertezza sulla costituzione permaneva quindi e forse si accentuava.

Così, per limitarmi a pochi esempi, mentre trattatisti, come l'Anschütz (Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, II Band. pag. 564, edizione del 1901), trattano persino di una molecola dimera:

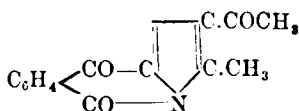
$$CO\!\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown -O- \diagup\end{matrix}\!C\!\begin{matrix}\diagup C_4H_3N \diagdown \\ \diagdown NC_4H_3 \diagup\end{matrix}\!C\!\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown -O- \diagup\end{matrix}\!CO$$

per mettere la pirrolenftalide in relazione con la pirrocolla, e lo stesso Ciamician, nella conferenza tenuta alla Società chimica tedesca (1804),

(3) Ber., 19, 2200 (1886). (4) Questa Gazzetta. 18, 148 (1888). (5) W. Wislicenus, Ber., 20 401 (1887).

« Intorno allo sviluppo della chimica del pirrolo nell'ultimo quarto di secolo », modifica — opportunamente — la prima delle sue due formule. nei riguardi della struttura pirrolenica e la sviluppa in rapporto alla posizione d'attacco dell'anello lattonico col nucleo tetrolico;

$=C-C_6H_4$; N ; $O-CO$ ovvero $=C-C_6H_4$; $O-CO$; N

si trova anccra nel 1913 la vecchia formola III, che potrebbe distinguersi col nome di chetouretanica, la si estende ad altri prodotti di condensazione similari, quale quello che si ottiene fra anidride ftalica e 2.4 dimetil.3.acetilpirrolo ([6]):

$C.COCH_3$; $C_6H_4<^{CO-C}_{CO-N}$; $C.CH_3$

mentre, d'altra parte, si ritorna alla formola lattoide, con legame ora in posizione α, ora in β ([7]), ed anche alla molecola dimera ([8]), malgrado la netta affermazione in contrario, fatta dal Ciamician al riguardo, nella citata conferenza ([9]).

Ora se è errato riferirsi ancora oggi alla molecola dimera della pirrolenftalide, avviene altrettanto quando ci si riferisca ad nna molecola cheto-uretanica e ad un legame in posizione β dell'anello lattoide al nucleo tetrolico. Indipendentemente infatti dal comportamento della pirrolenftalide e del suo acido corrispondente, e senza dilungarmi in argomentazioni e fatti che ho già riportato nelle due precedenti Note, a me sembra che tale erroneità risulti oramai ben chiara dal seguente semplice rapporto esistente fra pirrolftaleina — a costituzione indubbiamente lattoide — e la pirrolenftalide. Questa, o l'acido corrispondente, si può ottenere, dall'altra, per ebollizione delle soluzioni acide secondo lo schema seguente:

([6]) *H. Fischer* e *Fr. Krollpfeiffer*, Z. physiol. chem., **82**, 261 (1912); Chem. Zentr., I, 815 (1913). ([7]) *Richter*, Anscchütz « Traité de chimie organique » I. edition francaise, tome second, 815 (1918). ([8]) *Guareschi*, Nuova Encicl. di chimica, **10**, 865 (1922). ([9]) Ber., **37**, 4239 (1904).

Pirroftaleina

$$\text{(pirrolo)}-C(-O-)-\text{(pirrolo)}\quad NH \quad NH \quad C_6H_4.CO$$

Ac. dipirrilfenilcarbinolo-o-carbonico — acqua +

Ac. pirrilpirrolenmetano-o-carbonico — [isomeri]

I) $$\text{(pirrolo NH)}-C(OH)-\text{(pirrolo NH)}, \quad C_6H_4.CO_2H$$

— acqua →

II) $$\text{(pirrolo NH)}-C=\text{(pirrolenina N)}, \quad C_6H_4.CO_2H$$

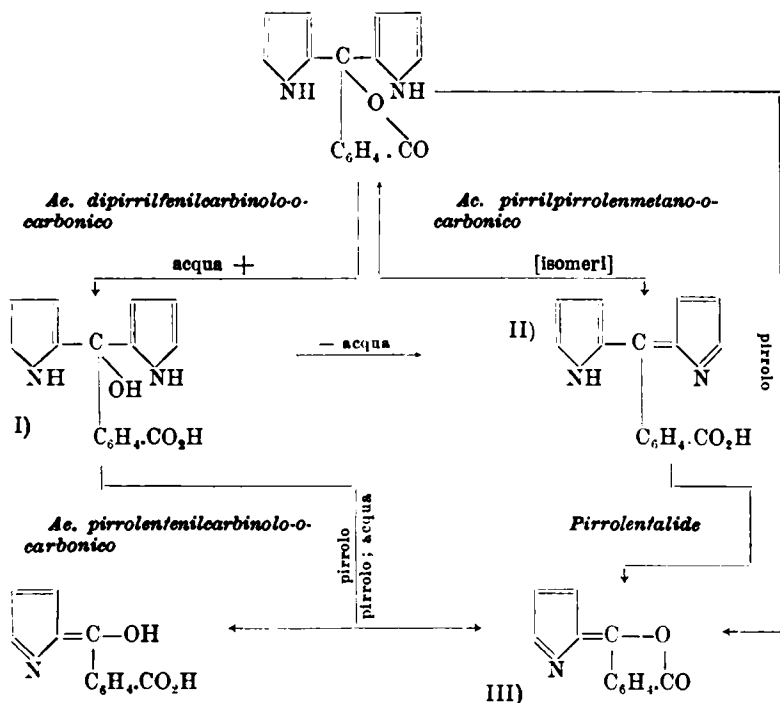
pirrolo

Ac. pirrolenfenilcarbinolo-o-carbonico

pirrolo ; pirrolo ; acqua

Pirrolenftalide

$$\text{(pirrolenina N)}=C-OH, \quad C_6H_4.CO_2H$$

III) $$\text{(pirrolenina N)}=C-O, \quad C_6H_4.CO$$

cioè o direttamente, per distacco di una molecola di pirrolo, ovvero ciò che riesce più verosimile, attraverso gli acidi I e II, dei quali il II, è stabile ed è un isomero della pirrolftaleina. Resta anche fissato il posto α- come attacco al nucleo tetrolico, posizione oramai esaurientemente più volte dimostrata nelle diverse reazioni ottenute (vedi Note precedenti) tra magnesiipirrolo e cloruri ed anidridi d'acidi. Rimane solo a sciegliere sui due modi diversi, con i quali rappresentare la struttura pirrolenica (legame all'azoto ed al carbonio, o doppio legame al carbonio) e non vi è dubbio che sia da preferirsi il legame doppio al carbonio (form. III), come quello che ci riporta ad una delle due forme tautomere del pirrolo.

Pavia. — Istituto chimico-farmaceutico della R. Università. Settembre 1924.

LEONE P. — Nuovo processo di separazione delle ammine alifatiche dall'ammoniaca.

La maggior parte dei metodi di preparazione delle ammine alifatiche (specialmente metil ed etilammina) le danno miste a notevoli quantità di ammoniaca, che è difficile eliminare.

È raro che le ammine del commercio (anche quelle acquistate dalle migliori ditte) rispondano ai requisiti di purezza spesso necessari, conseguentemente a questa difficoltà di separazione, anche i metodi di analisi difettano molto, tanto da lasciare incerti sui risultati ottenuti.

Perciò è molto utile stabilire un metodo rigoroso di separazione che permetta in laboratorio di ottenere un'ammina esente da ammoniaca, ed è bene che questo metodo sia semplice senza richiedere speciali dispositivi.

Per parecchi anni si è profittato a questo scopo della diversa solubilità che i cloridrati delle ammine, specialmente le metiliche, presentano in alcool assoluto in confronto al cloruro ammonico. Si credeva cioè che trattando con alcool un miscuglio di cloridrati di ammine e cloruro ammonico, le prime si sciolgievano, lasciando indietro il sale ammonico.

Brocher e Cambier [1] nel 1895 trovarono invece che anche una piccola quantità di cloruro ammonico passa in soluzione, e osservano gli AA. che loro, solo dopo parecchie cristallizzazioni, sono riusciti ad ottenere un prodotto sufficientemente puro. Jarry [2] fa noto che egli anche in seguito a reiterate cristallizzazioni dall'alcool non è riuscito ad eliminare l'ammoniaca. Bertheaume [3] ha trovato che l'alcool assoluto scioglie a 0° gr. 6 di cloridrato di metilammina e gr. 0,65 di cloruro ammonico, la solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura e all'ebollizione l'alcòol scioglie gr. 23 di $CH_3NH_2.HCl$ e gr. 2,20 di NH_4Cl. Per raffreddamento cristallizza un sale che contiene l'8,5 % di NH_4Cl.

I risultati ottenuti da Brocher e Cambier, da Jarry, e specialmente da Bertheaume, dimostrano che la opinione fino allora ammessa della insolubilità del NH_4Cl nella soluzione alcoolica satura di CH_3NH_2HCl

(1) Bull. Soc. Chim. 3, 13, 533. (2) Ann. Chem. 7, 17, 376. (3) Compt. Rend. 146, 1215.

è falsa e che non è possibile utilizzare questo metodo per la purificazione delle ammine se si desidera un prodotto esente da ammoniaca.

Jarry ([4]) propone di dividere il sale impuro in due porzioni, in una libera l'ammina gassosa che liquefà e fa arrivare liquida sulla seconda porzione, l'ammina sposta integralmente l'ammoniaca dal cloruro ammonico, sostituendovisi. Per ripetuti trattamenti l'A. è riuscito ad avere un sale abbastanza puro. Il metodo si presenta però abbastanza lungo e complicato. Bertheaume ([5]) che lo ha sperimentato in soluzione acquosa non ha avuto buoni risultat, e lo trova utile solo nei prodotti che contengono una forte quantità di ammoniaca, per scacciarne la maggior parte.

H. Quantin. ([6]) propone di separare le ammine metiliche dell'ammoniaca, trattando il miscuglio con fosfato sodico e solfato di magnesio, si forma così un precipitato che contiene tutta l'ammoniaca come fosfato ammonico magnesiaco, mentre le ammine rimangono in soluzione e possono essere liberate in seguito a filtrazione e distillazione. Il metodo però. come ha osservato François ([7]) è applicabile solo alla purificazione della dimetil e trimetilammina, poichè con la monometilammina si separa assieme al sale ammonico, un fosfato metil amminomagnesiaco ad esso corrispondente.

Francois ([8]) propone di agitare ininterrottamente, per almeno un'ora, il miscuglio delle basi con ossido giallo di mercurio, che assorbe l'ammoniaca, lasciando inalterate le ammine.

Per constatare se, in seguito a tale operazione l'ammoniaca è stata interamente assorbita, e se è quindi necessario un ulteriore trattamento con ossido giallo di mercurio, l'A. usa un reattivo di Nessler, da lui modificato, (poverissimo in alcale e molto ricco in ioduro potassico). Tale reattivo può essere addizionato all'ammoniaca a freddo senza formare alcun precipitato, scaldato invece cautamente fornisce, se è presente anche il 2 ‰ di NH_3, un precipitato rosso bruno, mentre con le ammine il liquido rimane limpido ed incoloro.

Il metodo si presta, secondo Francois, sia alla ricerca qualitativa dell'ammoniaca nelle soluzioni di ammine, sia all'analisi quantitativa, eseguendo una determinazione di alcali volatili prima e dopo il trattamento con ossido giallo di mercurio, ed ancora alla purificazione vera e propria delle ammine.

Esso è migliore dei precedenti sui quali ha sopratutto il vantaggio di una maggiore semplicità, presenta però un inconveniente come hanno

([4]) Compt. Rend. 124, 963. ([5]) Compt. Rend. 151, 146. ([6]) Compt. Rend. 115, 561. ([7]) Compt. Rend. 146, 1284. ([8]) Compt. Rend. 144, 567.

mostrato Frauzen e Schneider [9] e cioè che anche un po' di metilammina viene assorbita dall'ossido giallo di mercurio, e perciò la separazione avviene tanto peggio quanto maggiore è la quantita di ammoniaca presente, dovendosi adoperare forti quantità di ossido di mercurio.

Un altro metodo è quello dovuto a Bresler [10]. Esso consiste nel trattare il miscuglio ben secco dei cloridrati delle tre ammine metiliche ed ammoniaca con cloroformio esente da qualsiasi traccia di acqua e di alcool. Si sciolgono così i cloridrati di di e trimetilammina mentre restano insolubili quelli della monometilammina e dell'ammoniaca. Per separare infine tra loro questi due ultimi, l'A. trasforma i cloridrati in solfati e tratta con alcool assoluto. Il solfato di monometilammina dovrebbe sciogliersi, restando insolubile il sale ammonico.

Bertheaume [11] trova che la piccolissima solubilità del solfato di monometilammina in alcool rende impraticabile tale metodo e consiglia di sostituire la seconda parte del metodo Bresler (trasformazione in solfati e trattamento con alcool) col trattamento con ossido giallo di mercurio in soluzione alcalina [12].

Come si vede, tutti i metodi citati (e non mi risulta se ne conoscano altri, per quante ricerche abbia eseguito) lasciano più o meno a desiderare. Alcuni sono fondati sulla solubilità in alcool assoluto o cloroformio e si è trovato che non danno risulato esatto; altri, come il metodo Quantin, sono di applicazione limitata ad alcune ammine, infine il metodo Francois non può adoperarsi che quando è presente poca ammoniaca.

Ora io ho potuto sperimentare l'uso di un reattivo che in condizioni opportune, precipita quantitativamente l'ammoniaca dai suoi sali, mentre con i sali ammonici neanche dopo parecchie settimane di riposo si ha alcun intorbidamento.

É noto che il cobaltonitrito sodico (reattivo di Konigs) dà con i sali di ammonio un precipitato giallo cristallino di cobaltonitrito ammonico o sodico ammonico, secondo le condizioni di precipitazione [13]

(9) Biochem. Z. 116, 195. (10) D. deut. Zucker. 43, 1900, 1593. (11) Compt. Rend. 150, 1281. (12) Budai cita un metodo per separare la trimetilammina dall'ammoniaca trattando il miscuglio con formaldeide, che forma urotropina con l'ammoniaca. lasciando inalterata l'ammina, ma il metodo è di applicazione troppo limitata. (Z. Physiol. 86, 107). (13) Nelle ordinarie condizioni di analisi, cioè impiegando un eccesso di cobaltinitrito sodico il precipitato che si forma, da me analizzato, corrisponde alla formula $Na(NH_4)_2Co(NO_2)_6$, con una quantità variabile di acqua di cristallizzazione che non viene allontanata neanche scaldando a 150°, 160°, temperatura a cui il sale comincia a decomporsi. Adoperando invece un eccesso di sali ammonici il precipitato corrisponde a $(NH_4)_3Co(NO_2)_6xH_2O$.

precipitato leggermente solubile in acqua, specialmente a caldo. Il medesimo reattivo, con le ammine, sia primarie che secondarie o terziarie, non dà alcun precipitato ed il miscuglio delle sue soluzioni si mantiene perfettamente limpido.

É chiaro perciò che, adoperando il cobaltonitrito in condizioni opportune, tali cioè da avere una quantitativa precipitazione dell'ammoniaca, il metodo può venire adoperato per una separazione dalle ammine e quindi per l'analisi e la purificazione di queste.

Io ho sperimentato che basta eseguire la precipitazione in soluzione acquosa alcoolica adoperando cobaltonitrito sodico puro sciolto di fresco ed in presenza di uguale peso di nitrito di sodio. In tali condizioni dopo 24 ore di riposo il filtrato non contiene più quantità di ammoniaca sensibile agli ordinari metodi volumetrici di analisi mentre se è presente un'ammina, questa si trova integralmente nel filtrato e può essere messa in libertà distillando su soda.

PARTE SPERIMENTALE.

Ho adoperato per le mie ricerche: 1°) Soluzioni di basi ammoniche Merck, purificate dalle piccole quantità di ammoniaca che qualcuna di esse conteneva in modo da non tormare, alcun precipitato sia col metodo che sto ad esporre, sia col reattivo Nessler-Francois. Queste soluzioni sono state rigorosamente neutralizzate con HCl. 2°) Una soluzione titolata di cloruro ammonico contenente gr. 0,0163 di NH_3 per cc. 3°) Un cobaltonitrito sodico purissimo da me preparato secondo le indicazioni di Bilmann ([14]) purificato parecchie volte per precipitazione dalla sua soluzione acquosa per aggiunte di alcool.

I saggi sono stati eseguiti sempre a temperatura ordinaria: un riscaldamento anche lieve diminuisce la sensibilità del metodo, agevolando la soluzione del precipitato ammonico.

Ho eseguito due serie di esperienze: in una prima ho cercato le condizioni migliori per avere una precipitazione quantitativa dell'ammoniaca, in una seconda serie, ho separato le ammine dall'ammoniaca in miscugli dei rispettivi cloruri a composizione nota da me preparati.

Il procedimento seguito nella prima serie di esperienze è il seguente: In un pallone da 100 cc. ho sciolto il cobaltonitrito sodico ed

([14]) Z. anal. Chem. 39, 284.

eventualmente il nitrito in poc'acqua, ho aggiunto quindi la quantità di alcool sotto indicata per ogni saggio, ed alla soluzione limpida così ottenuta; la soluzione titolata di cloruro ammonico, servendomi di una buretta $^{1}/_{20}$ di cc.

Ho ottenuto subito un precipitato giallo cristallino pesante, ho portato a volume e dopo 21 oro di riposo filtrato per carta Berzelius, (è indispensabile l'uso della carta Berselius, poichè il precipitato è così fino che passa facilmente attraverso la comune carta da filtro). Dal filtrato più o meno intensamente colorato in giallo-rosso a seconda l'eccesso di reattivo, ne ho prelevato 25 cc. che, aggiunti di soda caustica, sono stati distillati su H_2SO_4 N/10. L'acido consumato corrisponde come è evidente, all'ammoniaca non assorbita.

Nella seguente tabella sono segnati i risultati delle varie esperienze.

	Ammoniaca introdotta col NH_4Cl	Cobaltonitrito sodico	Nitrito sodico	Alcool a 96°	Ammoniaca non precipitata [16]
1	0,0815	gr. 1 [15]	—	—	gr. 0,0244
2	»	» 2	—	—	» 0,0142
3	»	» 3	—	—	» 0,0061
4	»	» 4	—	—	» 0,0013
5	»	» 5	—	—	» 0,0012
6	»	» 2	gr. 1	—	» 0 0047
7	»	» 2	» 2	—	» 0.1020
8	»	» 2	» 3	—	» 0,0020
9	»	» 3	» 3	—	» 0.0020
10	»	» 2	—	cc. 30	» 0,0028
11	»	» 2	gr. 2	» 30	» 0,0014
12	»	» 2	—	» 40	» 0,0014
13	»	» 2	gr. 2	» 40	tutta precipitata
14	»	» 2	—	» 50	gr. 0,0007
15	»	» 2	gr. 2	» 50	tutta precipitata

Questi dati dimostrano come: aumentando la concentrazione del cobaltonitrito sodico, migliorano, come è da prevedersi, le condizioni

[15] **La quantità teorica di $Na_3Co(NO_2)_6$ necessaria per precipitare 0,0815 di NH_3 è, tenuto conto che si forma il composto $Na(NH_4)_2Co(NO_2)_6$, gr. 0,96.** [16] **Il tempo durante il qnale si lascia in riposo ha una notevole influenza, così io ho potuto constatare che adoperando gr. 3 di cobaltonitrito sodico l'ammoniaca non precipitata, si riduce a 0,0034 dopo 3 giorni, ma poichè per avere una precipitazione completa, se questa pure si raggiunge, occorrerebbe troppo così non ho tenuto conto del tempo ed in tutte le esperienze ho tenuto in riposo solo 24 ore.**

di precipitazione; e che il nitrito di sodio esercita una notevole influenza fino ad una concentrazione ugnale al cobaltonitrito impiegato, che l'alcool, circa 50 %, scioglie pochissimo cobaltonitrito sodico ammonico (corrispondente a gr. 0,0007 di NH_3, quantità sparutissima e da comprendersi senza dubbio nei limiti di errore di osservazione volumetrica, se si pensa che una goccia, cioè $^1/_{20}$ di cc. di H_2SO_4 N/10 corrisponde a 0,0008 di NH_3). Ma le condizioni migliori di precipitazione, come indica il saggio 13, si hanno impiegando una soluzione al 40 % di alcool a 96° ed una quantità di cobaltonitrito uguale al doppio del teorico in presenza di ugual peso di nitrito di sodio.

Nella seconda serie di esperienze, separazione dell' ammina dall'ammoniaca, ho seguito un procedimento simile, cioè mettendomi nelle condizioni migliori riportate dall'esperienza 13, ho introdotto nel pallone da 100 cc. dopo il sale ammonico, quantità variabili di cloridrato amminico, ho filtrato dopo 24 ore di riposo; e 25 cc. aggiunti di soda, distillati su H_2SO_4 N/10 mi hanno dato l'alcale totale.

Ho trovato sempre, come mostrano le seguenti tabelle, per qualunque ammina impiegata, e qualunque sia stato il rapporto tra questa e l'ammoniaca integralmente l'ammina introdotta.

Ammina introdotta sotto forma di cloridrato	Quantità di ammina	Quantità di ammoniaca	Ammina trovata dopo distillazione
CH_3NH_2	0,0384	0,1632	0,0383
id.	0,2325	0,0326	0,2319
$(CH_3)_2NH$	0,0670	0,1632	0.0665
id.	0,3388	0,0326	0,3375
$(CH_3)_3N$	0.0751	0,1632	0.0745
id.	0,4387	0,0326	0.4370
$(C_2H_5)NH_2$	0,0567	0,1632	0.0559
id.	0,3407	0,0326	0.3392
$(C_2H_5)_2NH$	0,0456	0,1632	0,0450
id.	0,3214	0,0326	0,3200
$(C_2H_5)_3N$	0.0431	0,1632	0,0422
id.	0.2570	0,0326	0,2561
$C_3H_7NH_2$	0,0331	0,1632	0,0330
id.	0,6633	0,0326	0,6598

I risultati ottenuti, come mostrano bene le tabelle, sono più che soddisfacenti, ed il metodo si presta con ottimi risultati:

1) Per cercare se una soluzione di un sale amminico contiene ammoniaca: all'uopo basta trattare la soluzione del sale con un eccesso

di una soluzione acquosa alcoolica di cobaltonitrito sodico e nitrito sodico. Un precipitato (o semplicemente un'intorbidamento se si tratta di tracce) è indizio di NH_3.

2) Per determinare quantitativamente l'ammina presente in un miscuglio di sali di ammina ed ammoniaca: facendo prima una determinazione di alcale volatile totale, poi trattando con circa il doppio del calcolato di una soluzione acquosa alcoolica di cobaltouitrito sodico e nitrito sodico al 2 - 3 %; lasciando in riposo 24 ore, filtrando per carta di Berzelins e determinando in un'aliquota del filtrato l'alcalinità volatile dopo aver aggiunto soda.

3) Per purificare le soluzioni di ammine dell'ammoniaca eventualmente presente. In tal caso si neutralizza con acido acetico e si tratta nelle condizioni su esposte con cobaltonitrito sodico. Si filtra, si aggiunge soda e distilla; il distillato è rigorosamente privo di ammoniaca.

Il metodo ha su tutti gli altri finora adoperati il vantaggio notevole di essere applicabile a tutte le ammine che difficilmente si hanno prive di ammoniaca, è un metodo di separazione semplice, non richiede l'impiego di speciali dispositivi, è abbastanza rapido e rigorosamente esatto.

Ringrazio il Dr. Giovanni Taturi che mi ha aiutato nella parte analitica del presente lavoro.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università. Ottobre 1924.

QUARTAROLI A. — Eccitazione e inattivazione reciproca di catalizzatori.

Nelle mie precedenti ricerche (1) sull'azione di idrati di metalli pesanti sull'acqua ossigenata in presenza di notevoli quantità di alcali, avevo fatto qualche esperienza sull'azione simultanea di due di tali idrati insolubili senza trovare, nelle poche prove fatte, alcun fatto notevole, onde non feci cenno di queste ricerche. Specialmente m'ero occupato dell'azione simultanea dell'idrato di cobalto e di nichel perchè

(1) Questa Gazzetta, 54, 713 (1924).

essendo l'azione del primo di gran lunga superiore a quella del secondo, avevo creduto possibile dedurre le quantità dell'uno e dell'altro, in una miscela dalla velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata. Ma poichè l'attività dell'idrato di cobalto decresce assai rapidamente colla concentrazione tale metodo d'analisi non poteva applicarsi nel caso che uno dei due elementi fosse in forte eccesso sull'altro, ciò che è il caso praticamente più importante. Nondimeno nel corso di tali ricerche avevo constatato un'azione approssimativamente indipendente dei due idrati. In qualche altro saggio su coppie d'idrati avevo constatato che non sempre si verifica questa indipendenza e che spesso l'azione simultanea era più rapida o più lenta del prevedibile: ad ogni modo si trattava di differenze poco notevoli e date le inevitabili irregolarità nell'andamento di queste reazioni di sistemi macroeterogenei non avevo creduto legittimo trarre da queste esperienze conclusioni sicure.

Ora avendo letto i risultati di alcune ricerce di Van Bohnson e A. C. Robertson ([2]) sull'azione eccitante dei sali di rame su quelli di ferro nel provocare la decomposizione dell'acqua ossigenata ho creduto opportuno riprendere tali ricerche. Questo aumento reciproco nell'azione catalitica di sali di ferro e rame non costituisce un fatto del tutto nuovo. Come trovò Price ([3]) la reazione fra persolfato potassico e ioduro potassico è accelerata dall'aggiunta simultanea di solfato di ferro e di rame più di quanto potrebbe lasciar supporre l'azione singola di questi due catalizzatori. Così Brode ([4]) ha constatato tale eccitazione reciproca dei sali di ferro e di rame nel catalizzare la reazione fra HJ e H_2O_2, ciò che è stato applicato anche nella ricerca di piccole quantità di H_2O_2.

Gli AA. sopracitati hanno studiato l'azione dei sali di ferro e di rame sull'acqua ossigenata in soluzione acida, ciò che presenta il vantaggio di operare sur un sistema omogeneo suscettibile d'essere studiato col sussidio delle recenti teorie sulla dinamica dei processi catalitici. Tuttavia è indubitato che pure non potendosi (almeno per ora) applicare teoria alcuna ai sistemi macroeterogenei, i casi più interessanti più svariati, più utili nelle applicazioni si abbiano appunto nella catalisi eterogenea lo studio della qnale può portare oltre che alla conoscenza di casi isolati anche a quella di aggruppamenti di fatti, regogolarità, fenomeni d'una certa generalità tali da sfruttarsi praticamente e teoricamente.

Secondo le ricerche dei suddetti AA. l'azione catalitica del ferro in soluzione acida, in svariate condizioni di concentrazione dell'acqua

([2]) Am. chem. soc., 45, 2512-22. ([3]) Z. physik. chem., 27, 474. ([4]) Z. physik. chem., 37, 257.

ossigenata, è assai superiore a quella del rame, onde, dopo avere constatato che l'aggiunta di varie quantità di rame può raddoppiare o anche triplicare la velocità media di decomposizione prodotta dal ferro solo, gli AA. concludono che il rame eccita l'azione catalitica del ferro, considerando questo come il maggior catalizzatore.

Dalle mie ricerche con diverse concentrazioni d'acqua ossigenata e in presenza di alcali in eccesso segue che il comportamento del rame è ben diverso e più interessante di quanto appare in soluzione acida. Infatti l'azione catalitica dell'idrato di rame, debolissima per la concentrazione dell'acqua ossigenata corrispondente a circa 12 o 6 volumi di ossigeno (condizioni nelle quali l'azione del ferro è di gran lunga superiore) diviene fortissima se la diluizione dell'acqua ossigenata corrisponde a tre (o meno) volumi d'ossigeno. Anzi in queste condizioni, anche la diminuzione della concentrazione del rame fa aumentare, entro un largo intervallo, la velocità di reazione, onde con acqua ossigenata assai diluita e in presenza di alcali il rame diventa il più potente catalizzatore atto a scomporre l'acqua ossigenata; l'azione del ferro, del cobalto, del manganese e dello stesso argento (i quali con acqua ossigenata a 12 volumi hanno azione centinaia di volte più forte di quella del rame) è addirittura trascurabile di fronte a quella del rame.

Era perciò da presumersi che studiando in soluzione alcalina e molto diluita d'acqua ossigenata l'azione simultanea dell'idrato di rame e dell'idrato di ferro si potessero avere risultati più svariati e interessanti che coi sali in soluzione acida, come infatti ho constatato fino dalle prime esperienze.

Nelle condizioni di concentrazione dell'acqua ossigenata e dell'alcali da me studiate, al contrario che nelle condizioni realizzate da Van Bohnson e Robertson, l'azione del ferro è trascurabile in confronto a quella del rame onde quando per l'aggiunta di piccole quantità di ferro (che per se stesse non avrebbero azione sensibile) si vede l'azione catalitica del rame aumentare fortemente si può parlare d'un'azione eccitante dell'idrato di ferro su quello di rame. Ho constatato infatti in certi casi che il tempo necessario a decomporre circa i $^7/_{10}$ dell'acqua ossigenata con determinate quantità d'idrato di rame diviene fino a circa 50 volte più piccolo per l'aggiunta di quantità di ferro aventi per se stesse azione trascurabile.

Aggiungendo invece quantità d'idrato di cobalto o di manganese così piccole d'avere per se stesse azione trascurabile si ha una leggera diminuzione; non si hanno tuttavia azioni nette e possiamo concludere che l'azione reciproca fra detti catalizzatori e idrato di rame non è notevole. Invece riporterò le esperienze fatte con idrato di rame e

idrato di nichel simultanei perchè il nichel, al contrario del ferro, diminnisce fortemente la velocità media della reazione fino a ridurla in certi casi oltre a cento volte più piccola, nonostante che l'idrato di nichel sia anch'esso un catalizzatore capace di decomporre per proprio conto l'acqua ossigenata.

Riporto senz'altro i risultati delle esperienze eseguite misurando il volume d'ossigeno sviluppato e operando nello stesso modo che è stato indicato nella mia nota precedente. Le esperienze furono eseguite tutte alla temperatura di 27° prendendo al solito 20 cc. della soluzione di H_2O_2, la quantità voluta dei sali metallici (la quale viene espressa come ossido) sciolta in 2,5 cc. e infine 2 cc. di soluzione d'idrato sodico al 18 %.

Col nome di soluzione I d'acqua ossigenata indicherò una soluzione che sviluppava (per 20 cc.) circa 270 cc. d'ossigeno a 27° e 760 mm. (corrispondente a circa 3,95 % in peso di H_2O_2); col nome di soluzione II, III, IV, V soluzioni rispett. 2, 4, 8, 16 volte più diluite della primitiva cioè che davano, nelle predette condizioni cc. 135; 67,5; 33,7; 16,8 d'ossigeno.

Colla soluzione I l'azione dell'idrato di rame è lentissima mentre quella dell'idrato ferrico è rapida. Infatti con mg. 0,5 di CuO e 20 cc. della soluzione I occorre oltre un'ora per lo sviluppo di 44 cc. d'ossigeno; con mg. 0,4 di Fe_2O_3 circa 4'; con mg. 0,5 di CuO e mg. 0,4 di Fe_2O_3 agenti simultaneamente, circa 2'. Onde la velocità è superiore alla prevedibile perchè in un intervallo così piccolo di tempo l'azione del rame solo è trascurabile. Questo risultato s'avvicina a quello degli AA. citati: infatti in sostanza v'è un'eccitazione dell'azione catalitica del ferro provocata dal rame poichè il primo qui appare il catalizzatore predominante.

Ma i fenomeni più notevoli cominciano a verificarsi colla sol. III e successive, poichè in esse si trova invertito il rapporto d'attività del rame e ferro, comportandosi il primo come un catalizzatore di gran lunga più attivo del secondo ed esercitando d'altra parte quest'ultimo un'enorme azione eccitante, decine di volte superiore all'aumento constatato da Van Bohnson e Robertson in sol. acida.

Ciò è dimostrato dai risultati riportati nella tav. I nella quale si riportano anche le esperienze eseguite con idrato di rame e idrato di nichel. Il tempo è espresso in minuti e frazioni decimali di minuto:

TAVOLA I.

H_2O_2 soluzione III +	tempo per lo sviluppo di		
	4 cc.	22 cc.	44 cc.
CuO mg. 0,5	—	2.6	5
Fe_2O_3 mg. 0,4	18,6	43,2	65
CuO mg. 0,5 + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	—	—	< 0,1
» + » 0,1 .	—	—	1,1
CuO mg. 0.5 + NiO mg. 0.1 .	1	4.5	7,5
» + » 0,2 .	1.9	6	10,2
» + » 1 .	5,1	17	37,5
» + » 5 .	2	5,5	12,2
NiO mg. 5	2.1	6.2	12,5

Tali dati dimostrano anzitutto la fortissima azione eccitante del ferro. Una quantità d'idrato ferrico corrisp. a mg. 0,4 di Fe_2O_3 non ha azione sensibile sulla sol. III per parecchi minuti: eppure lo sviluppo di 44 cc. d'ossigeno (corrisp. a circa $^7/_{10}$ dell'ossigeno totale) è portato da 5′ (quali si hanno con CuO solo) a pochi secondi, cioè è oltre a 50 volte più rapido. E anche con mg. 0,1 di Fe_2O_3 si ha forte eccitamento.

Altrettanto notevole è il ritardo causato dalla presenza di piccole quantità di idrato di nichel; con mg. 1 il tempo è oltre a 7 volte superiore e se l'influenza del nichel nell'esperienza con mg. 5 sembra minore, ciò devesi al fatto che anche l'idrato di nichel ha un'azione catalitica la quale è assai piccola con mg. 0,1 o 1, invece è sensibile con mg. 5. Anzi si vede che nella esperienza con 5 mg. NiO e 0,5 mg. CuO la velocità è presso a poco uguale a quella con soli 5 mg. NiO, come se l'azione del rame fosse nulla. In linea generale possiamo dire che crescendo la quantità di NiO e tenendo fissa quella di CuO, la velocità di reazione varia fino a raggiungere il limite rappresentato dalla velocità di NiO solo.

Poichè inoltre queste esperienze furono eseguite a temperature diverse che nell'esperienze della prima nota, credo opportuna rilevare che anche in queste condizioni si conferma la straordinaria differenza di comportamento dell'idrato di rame colla soluzione I e colla soluzione III. Con acqua ossigenata a concentrazione 4 volte più piccola lo sviluppo dei primi 44 cc. d'ossigeno è 20 volte più rapido! Ed è da notare che tale quantità rappresenta meno di $^2/_{10}$ dell'ossigeno totale nel 1° caso e $^7/_{10}$ nel 2° caso.

Nella tavola 2ª sono riportati i risultati di altre esperienze esegute con la soluzione III e con quantità decrescenti di CuO solo o in presenza di Fe_2O_3 o NiO.

TAVOLA II.

H_2O_2 soluzione III +	tempo per lo sviluppo di		
	4 cc.	22 cc.	44 cc.
CuO mg. 0,25	1,4	3,3	4,8
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	—	—	< 0,4
» + » 0,2 .	—	—	0,8
» + » 0,1 .	—	—	1,1
» + NiO mg. 1 .	10,5	33	84
» + » 0,2 .	7,5	17,7	29
CuO mg. 0,125	3,8	6,9	11,4
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	1,1	2	3
» + » 0,2 .	1,4	2,6	4
» + » 0,1 .	1,7	2,7	5
» + NiO mg. 0,1 .	15	35,5	59
» + » 0,02 .	5,8	11,5	15,6
CuO mg. 0,062	5,3	10	14,9
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	1,9	3,5	5,9
» + NiO mg. 0,02 .	12,1	27,5	44,8
» + » 0,004.	6,4	12,4	18

I risultati esposti in questa tavola confermano i dati della tavola precedente relativi al rame a maggior concentrazione.

Si osservi che con mg. 0,25 di CuO e mg. 1 di NiO la velocità media è circa 20 volte più piccola e s'accosta al limite rappresentato dall'azione di mg. 1 di NiO che scompone i $^7/_{10}$ dell'acqua ossigenata in circa 100'.

Finalmente ho eseguito esperienze con soluzioni ancora più diluite d'acqua ossigenata anche per constatare fino a che limite si verificava lo strano fatto dell'enorme aumento dell'azione catalitica dell'idrato di rame per diluizione dell'acqua ossigenata.

Con la soluzione IV (8 volte più diluita della primitiva) si verificano, forse per fenomeni di soprasaturazione dell'ossigeno delle irregolarità in forma di differenze notevoli fra i risultati d'esperienze ripetute: si ha subito uno sviluppo pressochè immediato di 8 o 10 cc. di ossigeno appena aggiunto l'idrato sodico, poi in certi casi la reazione sembra arrestarsi, in altri continua, ma lentamente.

Ora aggiungendo un pezzetto di pomice lo svolgimento diviene più regolare. Facendo una prova di confronto con sola acqua ossigenata (soluz. IV) e idrato sodico non si ha svolgimento gasoso sensibile in oltre mezz'ora cioè in un tempo maggiore di quello delle esperienze fatte poi con gl'idrati pesanti. Inoltre le stesse esperienze ripetute danno risultati sufficientemente concordanti.

E' da notarsi che anche con l'aggiunta iniziale del pezzetto di pomice le reazioni conservano andamento spiccatamente febbrile e questo conferma che tale andamento non è dovuto a una soprasaturazione iniziale d'ossigeno, ma a un catalizzatore che si forma non istantaneamente nel corso della reazione.

Anche nelle esperienze eseguite colla soluzione V (16 volte più diluite della I) venne adottato lo stesso artificio per avere un andamento più regolare.

Nella tavola III e IV si riportano appunto i risultati di esperienze eseguite colle soluzioni IV e V d'acqua ossigenata.

TAVOLA III.

H_2O_2 soluzione IV +	tempo per lo sviluppo di			
	2 cc.	4 cc.	12 cc.	22 cc.
CuO mg. 0,5	—	—	—	< 0,1
» + NiO mg. 0,5 .	1,6	2,4	3,5	6
CuO mg. 0,125	0,9	—	1,5	2,8
» + Fe_2O_3 mg. 0.4 .	—	—	—	< 0,4
» + NiO mg. 0.1 .	2,7	3.8	7	12,4
» + » 0,02 .	2.9	3,5	6,3	11
CuO mg. 0,062	1	1,3	2,1	4,3
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	—	—	—	0,6
» + NiO mg. 06,02 .	2,9	3,5	6,5	11,2
CuO mg. 0,031	2.1	2,7	4,6	9,2
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	0.8	1	1.9	3,5
» + NiO mg. 0.02 .	8,9	15	46	95
» + » 0,004.	2,4	3,4	7,1	21

TAVOLA IV.

H_2O_2 soluzione V +	tempo per lo sviluppo di		
	2 cc.	4 cc.	12 cc.
CuO mg. 0,05	2	2.6	5,2
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	0,9	1,4	2,2
CuO mg. 0,025	3,2	5	14
» + Fe_2O_3 mg. 0,4 .	1,6	1,8	4,1
» + NiO mg. 0,02 .	9,5	16	48
» + » 0,004.	5,3	8.9	19

Osserviamo anzitutto come continuando la diluizione di H_2O_2 l'azione del rame continua ad aumentare. Colla soluz. I (3,95 %) e mg. 2,5 di rame si svolgono 12 cc. di ossigeno presso o poco in tempo uguale che colla soluzione I (0,247 %) e con mg. 0,025 di rame; invece la velocità media di reazione dovrebbe essere circa 16 $\times$ 100 = 1600 volte minore!

Si verifica anche in queste condizioni l'azione accelerante del ferro (l'azione del quale, alla conc. di mg. 0,4 è pressochè nulla sulle soluzioni IV e V) e l'azione negativa del nichel.

Infine riportiamo alcune esperienze eseguite provocando con l'aggiunta d'idrato sodico la formazione contemporanea d'idrato di rame e d'alluminio. E' da osservare che a 27° l'aggiunta d'idrato sodico, anche in presenza di H_2O_2 produce il ridiscioglimento completo del precipitato.

TAVOLA V.

H_2O_2 soluzione III +	tempo per lo sviluppo di		
	4 cc.	22 cc.	44 cc.
CuO mg. 1	0,8	1.9	3
» + Al_2O_3 mg 2 . .	5	10	14
CuO mg. 0,5	1,1	2,6	4.6
» + Al_2O_3 mg. 2 . .	6	13	18
» + » 20 .	8,5	15	21
CuO mg. 0,125	3,9	7,5	12.5
» + Al_2O_3 mg. 2 . .	3,5	6,7	13,2
CuO mg. 0,062	5,6	11.3	16,7
» + Al_2O_3 mg. 2 . .	3.4	7,8	12,6
CuO mg 0,025	10	19,1	33,2
» + Al_2O_3 mg. 8 . .	7,7	16,5	26

E' notevole osservare che l'alluminio quando il rame è a una certa concentrazione (mg. 0,5 e più per 20 cc. di H_2O_2) determina un notevole abbassamento di velocità; mentre quando il rame è a una maggiore diluizione sembra eserciti una sensibile azione eccitante.

Da ultimo ho constatato che l'idrato di magnesio, precipitato insieme all'idrato di rame, esercita sempre un'azione deprimente.

TAVOLA VI.

H_2O_2 soluzione III +	tempo per lo sviluppo di		
	4 cc.	22 cc.	44 cc.
CuO mg. 0,5	1	2.8	5,5
» + MgO mg. 1,6 .	11	18	32
» + » 0,32 .	3,8	7.2	10
CuO mg. 0,125	4	7,7	13
» + MgO mg. 0,32 .	13,7	2,9	52
» + » 1,6 .	Az. nulla		

Riassumendo:

1) Resta confermato entro più larghi limiti di diluizione il sorprendente comportamento del rame (o meglio dei prodotti generati da un sale di rame, idrato sodico e H_2O_2) la cui azione catalitica cresce fortemente col diminuire della concentrazione di H_2O_2, tanto che con una soluzione 16 volte più diluita della primitiva si ha per un certo tempo uno sviluppo più rapido d'ossigeno.

2) L'idrato ferrico. precipitato insieme ali idrato rameico, esercita un enorme azione eccitante su quest'ultimo (diciamo cosi essendo l'azione del 1° trascurabile di fronte a quella del 2° al contrario di quanto avviene in soluzione acida) rendendo la decomposizione di $^7/_{10}$ dell'acqua ossigenata fino a 50 volte più rapida nonostante che l'idrato ferrico solo, in uu tempo uguale alla durata dell'esperienza, non abbia che un'azione trascurabile.

L'idrato di rame addizionato di piccole quantità d'idrato ferrico e in presenza alcali è il più potente catalizzatore che si conosca per decomporre soluzioni molto diluite di acqua ossigenata, di gran lunga superiore anche al platino colloidale.

3) L'idrato di nichel e l'idrato di magnesio precipitati contemporaneamente all'idrato di rame attenuano fortemente l'azione catalitica

di quest'ultimo fino ad estinguerla se in eccesso, restando in tal caso rispett. solo la debole azione dell'idrato di nichel e quella pressochè nulla dell'idrato di magnesio.

4) L'idrato di alluminio se il rame è a concentrazione superiore a mg. 0,5 (CuO) per 20 cc. di soluz. di H_2O_2 esercita una notevole azione deprimente, invece se il rame è a uno maggior diluizicne può esercitare una sensibile azione eccitante.

Nel mentre abbondano gli esempi d'inattivazione di catalizzatori per opera di altre sostanze e gli esempi di catalisi negativa (o almeno che chiamasi tale giudicando il fatto dagli effetti) non esiste io credo nella letteratura un esempio così tipico di eccitamento reciproco di due catalizzatori, cioè di due catalizzatori la cui azione simultanea è decine di volte superiore delle loro azioni isolate sommate assieme. Ciò dimostra a mio credere, per le innumerevoli applicazioni pratiche della catalisi, l'utilità di ricerche vaste e sistematiche sull'azione simultanea di due o più catalizzatori. Qualche cosa è noto già in proposito. Si sa p. es. che l'amianto platinato può essere coadiuvato nella sua azione di sintesi dell'anidride solforica da altri catalizzatori came ossidi di ferro in forma p. es. di ceneri di pirite ecc. Così nei catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca non solo si verifica il fatto che certe sostanze hanno azione protettiva sul catalizzatore propriamente detto (specie contro l'azione di temperature elevate) onde s'adoperano, come si dice, come *supporti*, ma si osserva anche (com'è stato constatato da Urbain e da altri) che certi catalizzatori accoppiati (p. es. Fe e Mo) danno un rendimento assai superiore a quanto potrebbe calcolarsi dalle azioni singole.

Quando però si vogiia tentare una spiegazione di tali fatti noi troviamo aumentate tutte le difficoltà che si oppongono all'interpretazione dei fenomeni catalitici.

Per ciò che riguarda l'azione negativa del nichel e del magnesio la spiegazione potrebbe sembrare facile. Si può credere avvenga un assorbimento o meglio un un rivestimento parziale o totale del catalizzatore più attivo, l'idrato di rame, col catalizzatore meno attivo (idrato di nichel o di magnesio), tanto è vero che quando questo è in eccesso si ha un'azione pressochè uguale a quella deboie del nichel solo o debolissima del magnesio solo. Una tale interpretazione ha dato anche il Maxted ([5]) per spiegare l'azione dei veleni propriamente detti dei catalizzatori. Ma ecco sorgere la difficoltà rappresentata dal contegno

([5]) Chem. Age (London), 7, 182. 816.

dell'alluminio il quale ha azione negativa quando il rapporto Al_2O_3: CuO è inferiore a certi limiti, positiva nel caso contrario. Per quanto, come s'è detto, l'idrato di alluminio si ridisciolga nell'eccesso d'idrato sodico, potremmo supporre che un velo invisibile di detto idrato rivestisse il catalizzatore. Ma non si spiega per nulla il fatto che fissa restando la quantità d'alluminio e diminuendo quella di rame l'azione negativa finisca coll'annullarsi o addirittura trasformarsi in un'azione eccitante: dovrebbe evidentemente succedere il contrario come si ha col magnesio.

Altrettanto difficile è dare un'interpetazione dell'enorme azione eccitante dell'idrato ferrico sull'idrato rameico. Gli AA. sopradetti i quali in soluzione acida hanno notato un aumento dell'azione dei sali ferrici (i quali hanno azione assai superiore ai rameici) per effetto dei sali rameici (aumento che non arriva mai al triplo) e in processi molto più lenti di quelli da me studiati, parlano d'un doppio trasporto d'ossigeno cioè danno la solita interpretazione delle azioni catalitiche applicata due volte. Ma quando si vede che un prodotto insolubile come l'idrato ferrico agisce su un altro prodotto insolubile come l'idrato rameico facendo sì che un processo già rapido che avveniva in 3 o 4 minuti si svolge in 3 o 4 secondi, tale spiegazione appare poco verosimile.

Secondo il mio parere il comportamento così eccezionale del rame di essere fortemente eccitato o depresso da altri catalizzatori (nessuna coppia d'idrati pesanti aventi azione catalitica presenta fenomeni analoghi) va messo in relazione col comportamento altrettanto eccezionale del rame rispetto a soluzioni d'acqua ossigenata di diversa concentrazione. Ricordiamo che con soluzioni 4, 8, 16 volte più diluite della primitiva (a 12 vol.) lo sviluppo dell'ossigeno diventa sempre più rapido. Come mai la diluizione può produrre tale effetto? Si potrebbe a prima vista credere che intervenissero fenomeni di dissociazione. Il Duclaux [6] confrontando l'azione di diversi sali di ferro nel produrre la decomposizione dell'acqua ossigenata ha messo in relazione le piccole diversità che si riscontrano col grado di dissociazione. Anche per l'acqua ossigenata a diverse diluizioni si potrebbe pensare a qualche cosa di simile poichè come Bredig e allievi hanno dimostrato l'acqua ossigenata si comporta come un debole acido e dà, con alcali, dei sali non completamente idrolizzati e di tale fatto nella mia nota sopracitata ho dato una nuova prova. E' probabile che la maggiore sensibilità del-

[6] *Duclaux*, Bull. soc. chim., **31**, 961 (1922).

l'acqua ossigenata ai catalizzatori decomponenti quand'è addizionata di alcali sia dovuta al fatto che ciò che si decompone sia l'anione dell'acqua ossigenata stessa. Ciò nonpertanto una spiegazione dei fenomeni studiati basata su una maggiore dissociazione dell'acqua ossigenata in soluzione più diluita appare manifestamente assurda. Come si può spiegare che in una soluzione 4 volte più diluità si centuplichi l'azione che una determinata quantità d'idrato di rame produce? Le molecole attive lungi dall'aumentare in simili proporzioni diminuiscono colla diluizione come concentrazione assoluta: solo aumenta la loro percentuale. E poichè d'altra parte il fenomeno non si verifica con altri catalizzatori come manganese, ferro ecc. in taluni dei quali anzi la diluizione dell'acqua ossigenata porta una diminuzione sproporzionata della velocità di reazione?

L'unica spiegazione possibile si ha considerando l'innegabile facoltà dell'ione rame di formare con idrato sodico e acqua ossigenata, catalizzatori di diversa attività, tanto più attivi quanto più grande è la diluizione dell'acqua ossigenata e che anzi si modificano con continuità nel corso d'una determinata reazione man mano che l'acqua ossigenata decomponendosi, cioè divenendo la soluzione più diluita, viene favorita la formazione di catalizzatori sempre più attivi.

Tanto è vero che la velocità della reazione cresce continuamente fino al termine e nella stessa soluzione I si constate che la reazione, lentissima fino alla scomparsa di circa $^3/_4$ dell'acqua ossigenata ha un rapido risveglio nell'ultima fase. Ciò s'accorda anche col diverso colore del precipitato il quale è quasi nero quando la reazione è lenta (soluzione I e II fino a scomparsa di $^3/_4$ dell'acqua ossigenata), è verde (sottossidi?) quando la reazione è rapida (soluz. III, IV ecc. e anche I II verso la fine) e infine diventa azzurra (idrato normale) a reazione finita. Ora è probabile che precipitando il rame insieme a ferro, nichel ecc. venga favorita (forse per formazione iniziale d'idrati salini o per cause fisico-chimiche) a seconda dei casi la formazione dei catalizzatori più attivi o meno attivi che il rame può dare.

Lo speciale comportamento del rame va messo in relazione, come già ho rilevato nella mia prima nota, col fatto ch'esso occupa una posizione intermedia fra metalli come Mn, Fe, Co, Ni i cui idrati tendono a ossidarsi con H_2O_2 e altri, come Ag, Au, Hg i cui idrati tendono (in soluzione alcalina) a ridursi. Con H_2O_2 a conc. più elevata dà perossidi che solo lentamente reagiscono con l'acqua ossigenata dando ossigeno, con H_2O_2 a conc. più bassa dà sottossidi molto attivi senza arrivare al metallo libero come avviene per Ag, Au, Hg (ciò che è causa d'indebolimento dell'azione catalitica). Nel caso di Cu l'esistenza di sottossidi isolabili è provata; nel caso di Ag, Au, Hg la loro forma-

zione come prodotti intermedi fra l'ossido normale e il metallo libero è atta a rendere ragione dei fatti esposti nella mia nota e non è affatto in contrasto con recenti affermazioni che tali sottossidi non esistano come specie chimiche isolabili.

Pisa. — Laboratorio di chimica del R. Istituto Tecnico. Ottobre 1924.

QUARTAROLI A. — Catalizzatori positivi e negativi sulla disidratazione dell'idrato di rame.

Nel corso di ricerche che esporrò in questa nota, m'ero proposto di utilizzare la conoscenza dei fenomeni che avvengono fra soluzioni di sali di rame e acqua ossigenata qualora si renda la soluzione alcalina, per ricavare una reazione specifica per la ricerca di traccie di acqua ossigenata. Ho stabilito infatti un metodo sensibilissimo, ma nello studiare le eventuali cause d'inapplicabilità ho riscontrato dei fenomeni di catalisi negativa che se in certi casi limitano l'uso del metodo, tuttavia presentano delle particolari e interessanti caratteristiche.

La grande attività di alcuni catalizzatori (come ossidi e idrati di metalli pesanti) nel decomporre, specie in presenza di alcali, l'acqua ossigenata si manifesta più nella capacità che hanno tali sostanze di decomporre, anche a dosi minime, le soluzioni discretamente concentrate d'acqua ossigenata che nell'attitudine a decomporre soluzioni assai diluite perchè tale scissione non avviene sensibilmente in questo caso anche con notevole quantità di tali catalizzatori. Per es. quantità minime di ossidi d'argento, d'oro, di mercurio ecc. provocano un tumultuoso sviluppo d'ossigeno da una soluzione alcalinizzata d'acqua ossigenata al 3 %, ma basta diluire quest'ultima portandola a 0,3 % perchè la scomposizione diminuisca sproporzionatamente alla diluizione, anzi diventi pressochè trascurabile. Fa eccezione a questa regola l'idrato di rame come già ebbi occasione di dimostrare. Aggiungendo a 20 c.c. di soluzione d'acqua ossigenata, 5 cc. di una soluzione di solfato di rame al 3 %₀ e 2 cc. d'una soluzione d'idrato sodico al 18 %, si ha uno sviluppo di ossigeno tanto più rapido quanto più la soluzione d'acqua ossigenata è diluita. In una soluzione al 0,03 %, lo sviluppo d'ossigeno, per quanto fugace, è ben visibile anche operando a temperatura ordinaria. Ciò dimostra anche senza far calcoli basati sulla solubilità dell'ossigeno (che

poco servirebbero per la possibilità che questo resti sciolto allo stato di soprasaturazione) che quando cogli altri catalizzatori non si osserva affatto lo sviluppo di ossigeno nella soluzione a 0,03 % ciò non è dovuto allo sciogliersi di questo gas, ma unicamente all'inefficenza del catalizzatore nelle sopradette condizioni di diluizioni dell'acqua ossigenata. Dunque il rame che già nel provocare l'ossidazione dei solfiti si manifesta il più potente catalizzatore che si conosca (¹), manifesta un primato anche sulla distruzione completa dell'acqua ossigenata in soluzioni diluitissime, superando in questo, non solo gli altri idrati, ma anche il platino colloidale.

Con una soluzione al 0,003 % di acqua ossigenata, lo sviluppo di ossigeno si può osservare sempre tuffando la provetta in un bagno a 100° e facendo un'esperienza di confronto con acqua distillata, solfato di rame e soda; si distingue nettamente lo sciame di bollicine gazose che si sviluppa dalla soluzione, dalle poche bolle d'aria che si sviluppano nella prova di confronto. E colla concentrazione 0,003 % siamo già ad una diluizione tale che i reattivi meno sensibili proposti per l'acqua ossigenata dànno reazione incerta.

Ma utilizzando come reattivo l'idrato di rame in presenza di alcali si può raggiungere un'enorme sensibilità fondandosi su un'altra azione caratteristica dell'acqua ossigenata. E' noto che precipitando un sale di rame con un eccesso di idrato sodico e riscaldando, il precipitato azzurro si trasforma rapidamente in un precipitato nero ciò che si attribuisce a una disidratazione parziale o totale dell'idrato di rame.

Aggiungendo a 20 cc. d'acqua distillata 5 cc. della predetta soluzione di solfato di rame (al 3 ‰) e 2 cc. della soluzione d'idrato sodico al 18 %, poi tuffando la provetta in un bagno a 50°, dopo alcuni minuti il precipitato diviene verde, poi verde cupo ed infine iscurisce fortemente.

Ebbene, traccie di acqua ossigenata accelerano in queste condizioni tale processo, cioè si ha un passaggio molto più rapido al verde, verde grigio e infine al nero. Diluendo la soluzione d'acqua ossigenata al 3 % a 50 mila volumi, di nota già una differenza dopo pochi secondi, a 500 mila volumi dopo un minuto o due si ha già un iscurimento visibilissimo, mentre nella prova di confronto, il precipitato è ancora azzurro. Portando la diluzione a 2 milioni s'avverte ancora una differenza. In fine diluendo a 7 milioni e riscaldando solo a 45° si osserva ancora un più rapido viraggio al verde nei primi minuti, invece il consecutivo

(¹) Titoff Z. physik Chem. 45 (1903), 64.

viraggio al nero è egualmente rapido. Siccome la soluzione primitiva era 3 %, quest'ultima diluizione corrisponde circa a 1 gr. di H_2O_2 per 200 milioni di gr. d'acqua.

Ciò vuol dire che la sensibilità è molto maggiore che col metodo Schönbein modificato da Traube [2] (joduro potassico e amido in presenza di solfato ferroso e solfato di rame) fin qui considerato il più sensibile (1 per 20 milioni d'acqua) e del metodo con solfato ferroso e solfocianuro potassico già da me proposto [3] specialmente pei nitriti (1 di H_2O_2 per 10 milioni d'acqua) i quali pure non sono reattivi specifici. I metodi al ferricianuro potassico e cloruro ferrico, al biossido di titanio in soluzione solforica e altri sono negativi se la concentrazione non supera uno per un milione.

Il metodo proposto riesce bene anche adoperando una soluzione di solfato di rame cinque volte più concentrata (15 ‰) e riscaldando a non più di 45°.

E' lecito il dubbio che l'annerimento che si osserva dopo un certo tempo nella prova di confronto con acqua distillata provenga da traccie d'acqua ossigenata contenute nell'acqua distillata comune e formatasi in seguito alla distillazione stessa. Vi sono, come ora vedremo, delle ragioni che confermano tale supposizione per quanto con nessun altro reattivo si possa confermare questa presenza di traccie d'acqua ossigenata per deficiente sensibilità. Si comprende anzitutto come per azione del vapore acqueo a 100° sull'ossigeno dell'aria e rapido raffreddamento del sistema per azione del refrigerante si possono formare traccie del composto endotermico H_2O_2.

Ciò viene confermato da alcune esperienze. Si trattano 20 cc. di acqua distillata con 5 cc. della solita soluzione di solfato di rame a 2 cc. di soluzione di soda ed il liquido si tiene un certo tempo a 100, tuffando la provetta in acqua bollente, Poi si filtra ed il liquido raffreddato si versa in una provetta in cui sono stati introdotti in precedenza 2 cc. della soluzione di solfato di rame al 15 ‰. Si fa una prova analoga introducendo 2 cc. della stessa soluzione in altra provetta e versando poi 20 cc. d'acqua distillata addizionati di 2 cc. di soda. Si porportano le due provette in un bagno a 60°. Peichè nel 1° caso per azione del rame sono state distrutte le traccie dell'acqua ossigenata per la nota attività dell'idrato in soluzione alcalina, si osserva che il nuovo idrato di rame precipitato resiste lungamente all'azione del calore in confronto all'esperienza fatta coll'acqua distillata ordinaria. Se a lungo andare

(2) Ber. 17, 1062. (3) Questa Gazzetta, 48, I, 102 (1918).

annerisce anch'esso ciò può attribuirsi alle traccie contenute nei 2 cc. della soluzione di solfato di rame o al fatto che il trattamento precedente abbia lasciato ancora qualche traccia infinitesima d'acqua ossigenata.

Una prova anche più convincente ho raggiunto procurandomi di quel ghiaccio che si forma all'esterno dei tubi delle fabbriche da ghiaccio per condensazione del vapore acqueo dell'aria: in questo caso la formazione di H_2O_2 dovrebbe essere alquanto minore che nella distillazione mancando quel riscaldamento che favorisce la reazione endotermica di formazione dell'acqua ossigenata dal sistema aria a vapore. Infatti ho constatato coll'acqua ottenuta da fusione del sopradetto ghiaccio una resistenza all'alterazione dell' idrato di rame anche superiore a quella dell'esperienza precedente. Operando a 60° si ha appena iscurimento dopo un'ora ciò che coll'acqua distillata ordinaria avviene invece in circa 5 minuti. Operando a freddo (circa 22°) l' iscurimento con acqua distillata avviene dopo una o due ore, mentre coll'acqua di fusione del ghiaccio sopradetto non v'è alterazione neanche 24 ore dopo.

Indirettamente poi la supposizione che l'iscurimento dell' idrato di rame in presenza d'alcali e con l'acqua distillata ordinaria sia causato da traccie d'acqua ossigenata è resa probabile anche dal fatto che quei catalizzatori negativi che, come vedremo, ostacolano o impediscono la alterazione dell' idrato di rame, ostacolano tale decomposizione anche se è presente acqua ossigenata aggiunta. Ciò rende probabile che la causa per la quale l'idrato di rame in acqua distillata si altera sia la stessa per la quale si altera maggiormente per aggiunta d'acqua ossigenata.

Quanto alla quantità d'acqua ossigenata che sarebbe contenuta nell'acqua distillata ordinaria si può presumere che pure essendo in quantità inferiore a quanto viene rilevato dagli altri reattivi i quali dànno reazione negativa (cioè all' incirca 1 per 20 milioni) sia assai superiore a 1 per 200 milioni che rappresenta il limite di sensibilità dei nostro reattivo. Infatti se si osserva solo una piccola differenza fra acqua distillata e soluzione nella quale è contenuto 1 per 200 milioni di acqua ossigenata artificialmente aggiunta, ciò indica che quest'ultima à assai piccola in confronto a quella preesistente: forse supera di poco il limite di diluizione percepito dagli altri reattivi sensibili come per es. quello di Traube. A tale diluizione l'acqua ossigenata che è un debole acido (Calvert, Bredig) e quindi un elettrolita più forte dell'acqua è certo notevolmente se non completamente dissociata e contribuisce con probabilità a stabilire la differenza di conducibilità fra l'acqua distillata ordinaria e l'acqua chimicamente pura (nella quale v'è 1 parte dissociata

su 600 milioni) preparata da Kohlrausch e altri AA. la quale è certo priva di H_2O_2 per le ripetute distillazioni in assenza d'aria.

La nostra reazione può essere utilizzata per risolvere diverse questioni controverse relativi a processi di formazione H_2O_2 p. es. a dimostrarne la formazione nell'elettrolisi di soluzioni acide, nella combustione dell' idrogeno e di composti idrogenati, nella miscela di acqua ed etere sbattuta alla luce. Con la massima facilità si può in un'esperienza di corso dimostrare la formazione dell'acqua ossigenata nella combustione dell'idrogeno.

La cosa è diversa se l'acqua ossigenata dev'essere ricercata in soluzioni contenente disciolte altre sostanze, specie certi elettroliti. Diversi sali o meglio diversi cationi agiscono come catalizzatori negativi ed anche in quantità piccola ostacolano l'alterazione dell'idrato di rame. Ciò ho rilevato da principio facendo esperienze di confronto con acqua distillata e una buona acqua di sorgente contenente circa 0,03 % di residuo. Sperimentando con 20 cc. d'acqua distillata e con 20 cc. di acqua di sorgente addizionati di 5 cc. della solita soluzione di solfato di rame e 2 cc. di soda e portando in un bagno a 60°, nel secondo caso si ha una resistenza all'alterazione dell'idrato di rame di gran lunga maggiore che nel primo caso e ancora una differenza si osserva operando, anzichè con acqua di fonte con acqua distillata contenente il 10 % d'acqua di fonte. In queste condizioni la quantità di sostanze disciolte in 20 cc. è di mg. 0,6.

Evidentemente si tratta d'un caso di catalisi negativa e in questo senso l'ho studiato sperimentando l'effetto di sali diversi e anzitutto di quelli che si trovano in acque potabili.

Le esperienze venivano fatte con soluzioni saline diluite (20 c.c.) aggiungendo 5 c.c. della solita soluzione di solfato di rame (eccettuato che nell'esperienze con Sr, Ba e Pb nelle quali ho adoperato una soluzione equimolecolare di nitrato di rame), 2 cc. di soluzione di soda, mettendo le provette in un bagno a 60° e facendo l'esperienze di confronto con acqua distillata. In tal modo ho colto approssimativamente la concentrazione minima alla quale il ritardo all'iscurimento si verifica in modo sensibile e sicuro, cioè indipendente dalle piccole differenze che si possono avere nelle esperienze ripetute.

Ecco la quantità di diversi sali (calcolati come ossidi) necessari a ritardare sensibilmente l'alterazione dell'idrato di rame (il quale corrispondeva a 5 mg di CuO).

MgO	mg 0,005	HgO	2
FeO, NiO, CoO	„ 0,05	Li_2O	15
CdO	„ 0,1	BaO	30
CaO	„ 0,2	Na_2O, K_2O	> 200
SrO	„ 1,5		

I sali di alluminio, zinco e piombo hanno scarsa azione. I risultati sono pressochè indipendenti dall'anione (NO_3, CI o SO_4).

Il carattere di catalizzatori negativi, almeno dei primi, emerge considerando le quantità minime valevoli a produrre l'effetto. La quantità di MgO che paralizza la scomposizione di 5 mg di idrato di rame è circa 1000 volte più piccola. Non solo ma con mg 0,1 di MgO s'impedisce anche l'alterazione prodotta da una soluzione di H_2O_2 all'uno per ventimila: in questo caso l'idrato di rame resiste di più che in presenza alla semplice acqua distillata.

Gli stessi risultati si ottengono, per quanto in tempo più lungo operando a temperatura ordinaria (circa 20°) adoperando però 2 c.c. della soluzione al 15 °/₀₀ di solfato di rame. Con acqua proveniente dalla fusione del ghiaccio prodotto dolla condensazione del vapor acqueo dell'aria, dopo 24 ore il precipitato è ancora azzurro; con acqua distillata dopo 2 ore è notevolmente annerito; colle predette soluzioni saline si ha ritardo più o meno notevole. Con acqua distillata addizionata di 1 °/₀ d'acqua di fonte s'osserva ancora, in queste condizioni, una notevole differenza.

Nelle cifre sopra scritte si osservano delle notevoli regolarità come p. es. per Ca, Sr, Ba pei quali la quantità che agisce sensibilmente è rispett. 0,2; 1,5; 30; per Fe, Co, Ni che hanno azione pressochè identica; per Li che ha comportamente intermedio fra i metalli alcalini e gli alcalino-terrosi.

Posto che il catalizzatore positivo che provoca la decomposizione dell'idrato di rame sia H_2O_2 anche nel caso dell'acqua distillata ordinaria come tutto lascia credere, si patrebbe osservare che gli elementi suddetti, specie quelli ad azione forte come Mg, Cd, Ca non siano precisamente quelli che in soluzione alcalina provocano più facilmente la decomposizione di H_2O_2. Per es. $Mg(OH)_2$ è un catalizzatore debolissimo in confronta agli idrati di ferro, cobalto, piombo ecc. Però tale obiezione non ha gran valore trattandosi di soluzioni assai diluite. Infatti vediamo p. es. che l'idrato di rame che è uno dei catalizzatori decomponenti più deboli per l'acqua ossigenata al 3 °/₀ è invece il più forte per l'acqua ossigenata al 0,3 °/₀. Inoltre può darsi anche si tratti d'inat-

tivazione dell'acqua ossigenata d'altra natura, diversa dalla semplice scissione di questo composto.

Riassumendo si è dimostrato :

1) Che con idrato di rame in presenza delle quantità precisate di alcali e di traccie d'acqua ossigenata si ha a 50° un cambiamento di colore dall'azzurro al verde, al grigio-verde e al nero più rapido che con acqua distillata non addizionata d'acqua ossigenata.

Tale azione è ancora sensibile per 1 di H_2O_2 per duecento milioni d'acqua.

2) Che l'acqua distillata ordinaria contiene traccie d'acqua ossigenata formate nella distillazione stessa, inferiori al limite di sensibilità dei comuni reattivi compreso quello di Traube, ma sufficienti per agire sull'idrato di rame in presenza d'alcali e che tali traccie rappresentano la causa dell'alterazione dell'idrato di rame o quanto meno accelerano tale processo.

Quindi in realtà la sensibilità dell'idrato di rame a traccie d'acqua ossigenata è maggiore di quanto risulta dal sopradetto rapporto di sensibilità, poichè le esperienze fatte sono esperienze differenziali fra acqua distillata comune e la stessa acqua alla quale artificialmente si sono aggiunte traccie di acqua ossigenata oltre a quelle già esistenti.

Un'azione così sensibile di quantità di sostanze cosi infine noi la troviamo solo nell'azione dei sali di rame nel provocare l'ossidazione dei solfiti e nelle quantità di sostanze necessarie a far cessare stati metastabili.

3) Che vari elettroliti e specie i sali di magnesio agiscono come catalizzatori negativi ostacolando l'alterazione dell'idrato di rame anche in quantità centinaia di volte inferiori a quella dell'idrato di rame. Nell'azione di tali elettroliti si riscontrano notevoli regolarità.

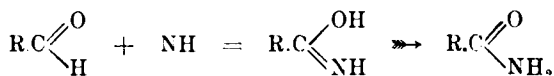
4) I fatti riferiti fanno credere che l'annerimento dell'idrato di rame sospeso in soluzione alcalina non sia una semplice disidratazione ma un fenomeno connesso ad ossidazioni o riduzioni con formazioni d'idrati salini contenenti atomi di rame a diversi gradi di ossidazione.

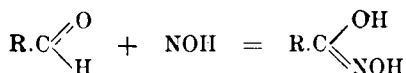
Pisa. — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Ottobre 1924.

OLIVERI-MANDALÀ E. — **Sul gruppo immidico.**

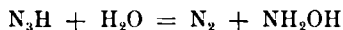
Una recente Nota di K. F. Schmidt « Über den Imin-Rest » (¹) mi dà l'occasione di richiamare alcune reazioni da me eseguite con la diazoimmide ed il meccanismo col quale queste si compiono.

Gl'interessanti risultati conseguiti dallo Schmidt non troverebbero alcuna spiegazione ove non si ammettesse una preliminare addizione della diazoimmide alle sostanze reagenti, col meccanismo da me indicato (²) onde le esperienze dello Schmidt rientrerebbero tutte in quel quadro d'insieme che costituirono la base delle ricerche sulle sintesi con la diazoimmide. Del resto è già parecchi anni nello studio sulla catalisi col nero di platino (³), avevo intravisto la possibilità d'addizionare il resto immidico, proveniente dalla decomposizione dell'acido azotidrico, alle aldeidi, formulandone la reazione col seguente schema:

$$R.C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + NH = R.C\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow NH \end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$

con un meccanismo analogo cioè a quello per cui si addiziona il nitrossile di Angeli alle aldeidi:

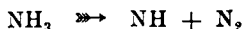
$$R.C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + NOH = R.C\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow NOH \end{matrix}$$

Tale risultato è stato raggiunto dallo Schmidt per altra via.

L'A ha osservato che la diazoimmide per azione dell'ac. solforico concentrato ed a caldo fornisce idrossilammina secondo l'equazione:

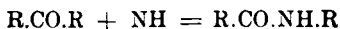
$$N_3H + H_2O = N_2 + NH_2OH$$

mentre disciolta in benzolo, a temperatura ordinaria, si decompone con formazione d'idrazina. Se però la reazione si fa avvenire alla temperatura di 60° si ottiene anilina.

(¹) Ber., 57. 704 (1924). (²) Questa Gazzetta. 48, II, 35 (1918). (³) Questa Gazzetta, 46, II, 137 (1916).

Queste ultime reazioni, secondo Schmidt, sono dovute al resto NH il quale si forma nella decomposizione della diazoimmide:

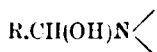
$$NH_3 \twoheadrightarrow NH + N_2$$

In base a tali osservazioni l'A. intraprese una serie di esperienze allo scopo di fissare il gruppo NH ai composti che ne possedessero la capacità e perciò fece agire fra l'altro le aldeidi ed i chetoni con la diazoimmide in presenza dell'acido solforico.

I risultati avuti dallo Schmidt furono:
dai chetoni egli ottenne le ammidi corrispondenti:

$$R.CO.R + NH = R.CO.NH.R$$

dalle aldeidi, a seconda la quantità dell'acido solforico impiegata, si ebbero od i nitrili o le alchilformamidi corrispondenti:

$$R.CHO + NH \twoheadrightarrow R.C.N + H_2O$$
$$R.CHO + NH \twoheadrightarrow R.NH.CHO$$

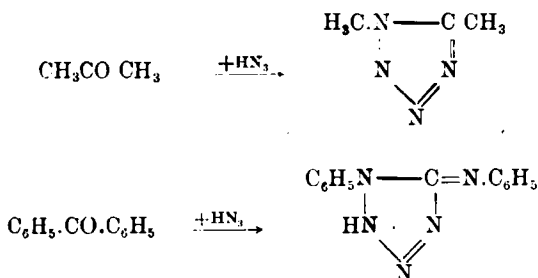
Per quel che riguarda il meccanismo di queste reazioni Schmidt richiama l'ipotesi di Stollè dell'addizione del resto NH alle aldeidi con formazione del prodotto intermedio seguente:

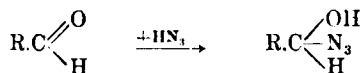
$$R.CH(OH)N\langle$$

dal quale poi per eliminazione di acqua od in seguito alla trasposizione di Beckmann-Curtius si perverrebbe al nitrile o all'alchilformamide:

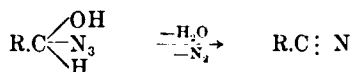
$$R.CH(OH)N\langle \quad \begin{matrix} \rightarrow R.C \vdots N \\ \rightarrow R.NH.CHO \end{matrix}$$

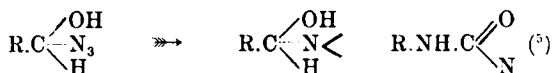
Ma dei risultati più interessanti ottenne Schmidt con l'impiego dell'acetone e del benzofenone in presenza di un eccesso di acido azotidrico. Dall'acetone si formò l'N-metil-C-metiltetrazolo, dal benzofenone il 5-fenilimino-I-fenil-I,2-diidrotetrazolo:

$$CH_3CO\,CH_3 \xrightarrow{+HN_3} \begin{array}{c} H_3C.N — C\,CH_3 \\ N \quad N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

$$C_6H_5.CO.C_6H_5 \xrightarrow{+HN_3} \begin{array}{c} C_6H_5N — C{=}N.C_6H_5 \\ HN \cdot \quad N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

Or in Note precedenti (4) ho messo in rilievo la facile tendenza che mostra la diazoimmide nell'addizionarsi a sostanze contenenti nella molecola legami multipli; di guisa chè la reazione fra diazoimmide ed aldeidi è in tal senso da interpretarsi, cioè come addizione al gruppo carbonilico:

$$R.C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \xrightarrow{+HN_3} R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ — N_3 \\ \diagdown H \end{matrix}$$

L'azide, che in questo modo viene a formarsi in un primo tempo della reazione, si decomporrebbe in seguito, per l'azione dell'acido solforico e del calore, nel corrispondente nitrile:

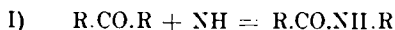
$$R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ — N_3 \\ \diagdown H \end{matrix} \xrightarrow[-N_2]{-H_2O} R.C \vdots N$$

ovvero darebbe per trasposizione intermolecolare l'alchilformamide:

$$R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ — N_3 \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ — N< \\ \diagdown H \end{matrix} \quad R.NH.C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix} \ (5)$$

(4) Questa Gazzetta, 43, I, 304 (1913) e segg. (5) L'avere ottenuto dall'aldeide l'alchilformamide corrispondente, mostra di fatto che tale deve essere il meccanismo di azione dell'acido azotidrico. Diversamente, se fosse il gruppo NH quello che direttamente verrebbe ad addizionarsi all'aldeide, come ammette Schmidt, si dovrebbe ottenere la corrispondente ossima, secondo il meccanismo seguente:

$$R.C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup O— \\ \diagdown H \end{matrix} \xrightarrow{+NH} R.C\begin{matrix} \diagup O \\ — NH \\ \diagdown H \end{matrix} \text{ o } R.CH.NOH$$

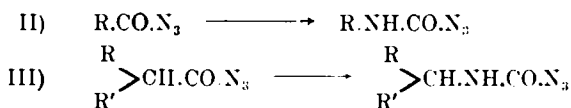
Di più, la reazione fra aldeide ed acido azotidrico e la corrispondente formazione delle alchil-formamidi, mostra ancora una volta quell'analogia di comportamento che

Lo stesso meccanismo di addizione è d'ammettersi nella formazione delle amidi dai chetoni. La reazione la quale da Schmidt viene così formulata :

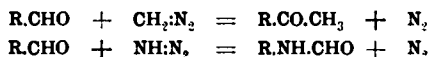
$$\text{I)} \quad R.CO.R + NH = R.CO.NH.R$$

non consiste in ultimo che nell'introduzione del gruppo NH fra due atomi di carbonio.

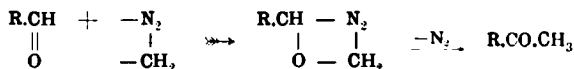
Or due anni addietro ([6]) servendomi della reazione di Schröter ([7]) sono riuscito a trasformare le azidi dei carboacidi nelle corrispondenti azidi degli acidi carbammici :

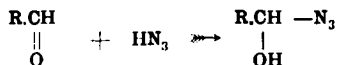
$$\text{II)} \quad R.CO.N_3 \longrightarrow R.NH.CO.N_3$$

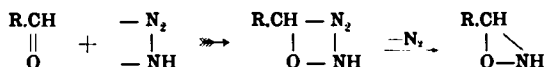
$$\text{III)} \quad {}^{R}_{R'}\!\!>CH.CO.N_3 \longrightarrow {}^{R}_{R'}\!\!>CH.NH.CO.N_3$$

da tempo ho messa in rilievo fra diazoimmide ed il diazometano. Le quali sostanze, se da un lato dimostrano la stessa spiccata tendenza nell'addizionarsi rispettivamente alle sostanze con legami multipli, dall'altro reagiscono con un meccanismo del tutto diverso.

Anche nel presente caso la diazoimmide ed il diazometano reagiscono con le aldeidi :

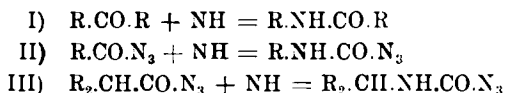
$$R.CHO + CH_2{:}N_2 = R.CO.CH_3 + N_2$$
$$R.CHO + NH{:}N_2 = R.NH.CHO + N_2$$

ma con meccanismo diverso. Il diazometano, come sempre, si addiziona direttamente per due atomi :

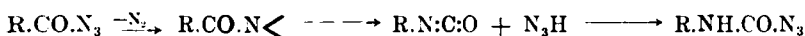
$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} -N_2 \\ | \\ -CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.CH - N_2 \\ | \qquad | \\ O - CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} R.CO.CH_3$$

mentre la diazoimmide in nessun caso reagisce con tale meccanismo, ma la sua azione è sempre accompagnata da una preliminare addizione dell'atomo d'idrogeno e del gruppo triazo :

$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ O \end{matrix} + HN_3 \longrightarrow \begin{matrix} R.CH - N_3 \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Un'addizione della diazoimmide per due atomi di azoto, con lo stesso meccanismo cioè del diazometano, avrebbe condotto in questo caso all'ossima :

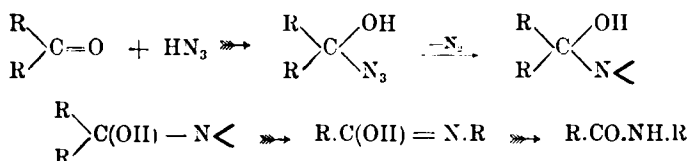
$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} -N_2 \\ | \\ -NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.CH - N_2 \\ | \qquad | \\ O - NH \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix} R.CH \\ | \quad \diagdown \\ O-NH \end{matrix}$$

([6]) **Questa Gazzetta, 52**, II, 139 (1922). ([7]) **Ber., 42**, 3350 (1909).

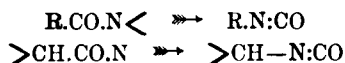
In queste due ultime reazioni II e III come nella I di Schmidt si è passato da una classe di sostanze ad un'altra introducendo fra due atomi di carbonio il gruppo NH, per cui possiamo scrivere le due reazioni per confrontarle con quella di Schmidt nello stesso modo:

$$
\begin{array}{ll}
\text{I)} & R.CO.R + NH = R.NH.CO.R \\
\text{II)} & R.CO.N_3 + NH = R.NH.CO.N_3 \\
\text{III)} & R_2.CH.CO.N_3 + NH = R_2.CH.NH.CO.N_3
\end{array}
$$

Ma la formazione delle azidi degli acidi carbammici avviene come ho dimostrato nella Nota citata col seguente meccanismo:

$$R.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} R.CO.N\!< \dashrightarrow R.N{:}C{:}O + N_3H \longrightarrow R.NH.CO.N_3$$

Onde, per analogia, viene naturale ammettere che con un meccanismo analogo si passi dai chetoni alle ammidi, e più specialmente la reazione I di sopra si compirebbe invece che con l'addizione del gruppo **NH**, con l'addizione dell'acido azotidrico al gruppo chetonico nel seguente modo:

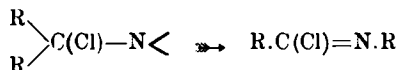
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O + HN_3 \twoheadrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\N_3\end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\N<\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C(OH)-N\!< \twoheadrightarrow R.C(OH)=N.R \twoheadrightarrow R.CO.NH.R$$

Invero, quest'ultima trasposizione molecolare, per quanto è a mia conoscenza, non trova riscontro nella letteratura, ove invece sono ben note le trasposizioni degli aggruppamenti seguenti:

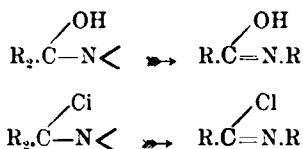
$$
\begin{array}{rcl}
R.CO.N\!< & \twoheadrightarrow & R.N{:}CO \\
>CH.CO.N & \twoheadrightarrow & >CH-N{:}CO
\end{array}
$$

È però da ricordare che anche in assenza del gruppo carbonilico sono possibili queste speciali trasposizioni dell'atomo di azoto; difatti, Stieglitz ([8]) nello spiegare il meccanismo della trasposizione di Beck-

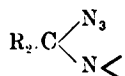
([8]) J. Am. Chem. Soc., 29, 49 (1903).

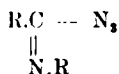
mann ammette la formazione di un composto intermedio, il quale poi si trasforma nell'aggruppamento seguente:

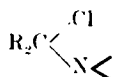
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C(Cl)-N< \;\twoheadrightarrow\; R.C(Cl)=N.R$$

In tal modo la trasposizione da me ammessa trova analogia con quella di Stieglitz, come meglio risulta confrontando gli schemi sotto indicati:

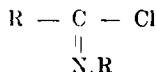
$$R_2.C(OH)-N< \;\twoheadrightarrow\; R.C(OH)=N.R$$

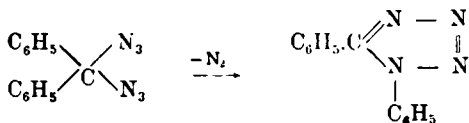
$$R_2.C(Ci)-N< \;\twoheadrightarrow\; R.C(Cl)=N.R$$

L'ipotesi di Stieglitz è appoggiata dalle seguenti osservazioni ed esperienze. Data l'analogia fra l'atomo dell'alogeno ed il gruppo triazo, un aggruppamento non saturo così costituito:

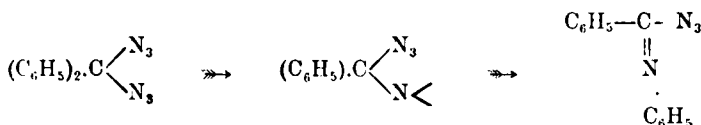
$$R_2.C\!\!<\begin{matrix} N_3 \\ N< \end{matrix}$$

avrebbe dovuto trasformarsi per isomerizzazione in quest'altro:

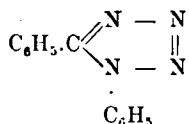
$$\begin{matrix} R.C - N_3 \\ \| \\ N.R \end{matrix}$$

nello stesso modo come l'aggruppamento seguente:

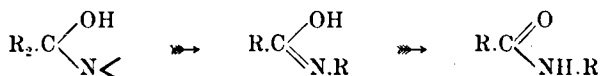
$$R_2C\!\!<\begin{matrix} Cl \\ N< \end{matrix}$$

si trasforma nell'isomero corrispondente:

$$\begin{matrix} R - C - Cl \\ \| \\ N.R \end{matrix}$$

E, difatti, Schroter è riuscito a trasformare la difenil-metandiazide nel N,a-difeniltetrazolo:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{l} N_3 \\ N_3 \end{array} \xrightarrow{-N_2} C_6H_5.C \begin{array}{l} \nearrow\!\!\!\!= N - N \\ \qquad\quad \| \\ \searrow N - N \\ \quad\;\; | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

trasformazione la quale non può spiegarsi se non ammettendo la trasposizione di Stieglitz sopra ricordata. Le diverse fasi della reazione si compirebbero allora presumibilmente nel seguente modo:

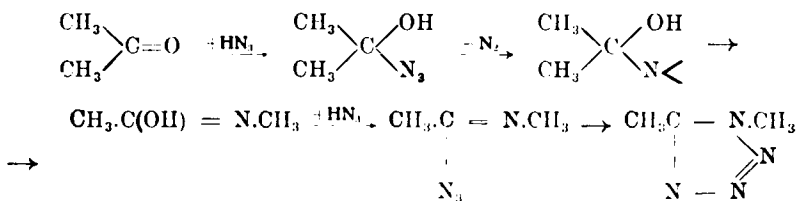
$$(C_6H_5)_2.C \begin{array}{l} \diagup N_3 \\ \diagdown N_3 \end{array} \twoheadrightarrow (C_6H_5).C \begin{array}{l} \diagup N_3 \\ \diagdown N< \end{array} \twoheadrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C-N_3 \\ \| \\ N \\ . \\ C_6H_5 \end{array}$$

da cui per isomerizzazione del gruppo triazo si otterrebbe:

$$C_6H_5.C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup N - N \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \diagdown N - N \\ \quad . \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

Nello stesso modo la trasposizione da me sopra ammessa:

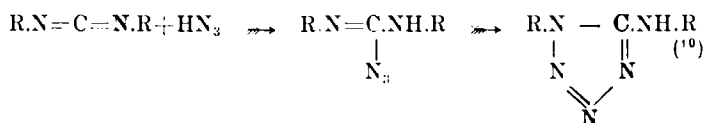
$$R_2.C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown N< \end{array} \twoheadrightarrow R.C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N.R \end{array} \twoheadrightarrow R.C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NH.R \end{array}$$

per spiegare la trasformazione di un chetone nell'ammide corrispondente per azione dell'acido azotidrico, si rende ancora più probabile nella formazione del N-metil-C-metiltetrazolo dall'acetone e la diazoimmide in eccesso. Questa reazione apparentemente così strana, per la quale si ottiene con tutta facilità un derivato del tetrazolo dall'acetone per azione della diazoimmide, viene facilmente spiegata richiamando quanto precedentemente è stato ammesso.

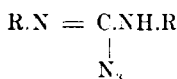
Essa avverrebbe attraverso alle seguenti fasi:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C=O \xrightarrow{+HN_3} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{l} OH \\ N_3 \end{array} \xrightarrow{-N_2} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{array}{l} OH \\ N< \end{array} \longrightarrow$$

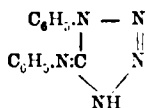
$$\longrightarrow CH_3.C(OH) = N.CH_3 \xrightarrow{+HN_3} \begin{array}{c} CH_3.C = N.CH_3 \\ | \\ N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C - N.CH_3 \\ \quad\; | \qquad\;\; \diagdown \\ \quad\; | \qquad\quad\; N \\ \quad\; | \qquad\;\; \diagup\!\!\!\diagup \\ \quad\; N - N \end{array}$$

Più complicato sarebbe il meccanismo della formazione del 5-fenilimmino-I-fenil-I,2-diidrotetrazolo, dal benzofenone con un eccesso di acido azotidrico in presenza di acido solforico concentrato.

Qnesta sostanza fu già da me ottenuta due anni addietro (9). nel riprendere lo studio dell'addizione dell'acido azotidrico alle sostanze contenenti doppi legami contigui, facendo agire la carbodifeni-diimmide sopra la diazoimmide

$$R.N{=}C{=}N.R + HN_3 \rightarrow \begin{array}{c} R.N{=}C.NH.R \\ | \\ N_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R.N & - & C.NH.R \\ | & & \| \\ N & & N \\ & \diagdown\!\!\diagup & \\ & N & \end{array} \quad (^{10})$$

Ma è evidente che per ottenere da un composto $C_6H_5.CO.C_6H_5$ un derivato del tetrazolo con i due fenili legati ai due atomi di azoto, è necessario che abbiano luogo due trasposizioni dall'atomo di carbonio all'azoto ed allora non è improbabile che la sintesi si sia compiuta attraverso l'azide seguente:

$$\begin{array}{c} R.N = C.NH.R \\ | \\ N_3 \end{array}$$

la quale ha ottenuto, come sopra è stato detto, dalla carbodifenildiimmide per azione dell'acido azotidrico; così che il meccanismo della reazione sarebbe:

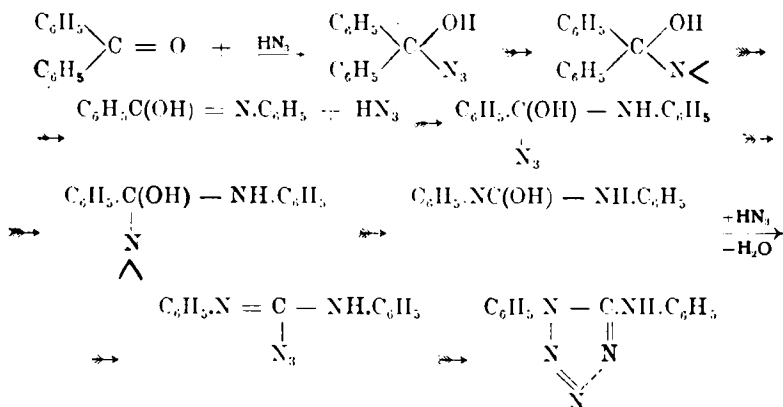
(9) Questa Gazzetta, **52**, II, 139 (1922). (10) Questa stessa sostanza fu anche ottenuta da Busche e Baner (Ber., **35**, 1058; 1900) per azione dell'acido nitroso sull'aminodifenilguanidina. Ad essa gli A. A. diedero il nome di fenilliminofeniltetrazolone ed assegnarono la seguente formula di costituzione:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & - & N \\ | & & \| \\ C_6H_5.N{:}C & & N \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

mentre per ragioni addotte nella Nota citata ho asegnata la formula di sopra.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = O + HN_3 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ N_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ N< \end{matrix} \rightarrow$$

$$C_6H_5C(OH) = N.C_6H_5 + HN_3 \rightarrow C_6H_5.C(OH)(N_3) - NH.C_6H_5 \rightarrow$$

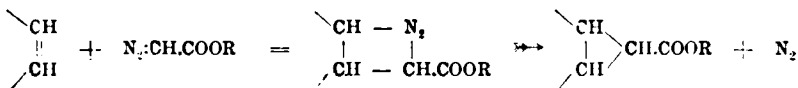
$$\rightarrow C_6H_5.C(OH)(N<) - NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.NC(OH) - NH.C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{+HN_3}$$

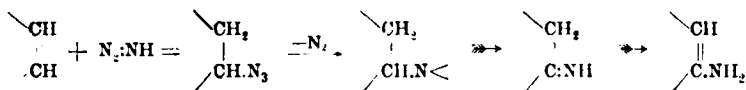
$$\rightarrow C_6H_5.N = C(N_3) - NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.N - C.NH.C_6H_5 \;(N-N=N \text{ ring})$$

Dalle considerazioni fatte in questa Nota risulta che nelle reazioni eseguite da Schmidt è d'ammettersi piuttosto che un'addizione del radicale [11] immidico NH proveniente dalla decomposizione della diazoimmide per azione dell'acido solforico, una preliminare addizione di quest'ultima sostanza al gruppo carbonilico delle aldeidi e dei chetoni con formazione in un primo tempo delle azidi corrispondenti; dalle quali poi, attraverso il meccanismo sopra indicato, si otterrebbero quei composti avuti da Schmidt.

E che, di fatto, tali reazioni debbano ricondursi a fenomeni di addizioni della diazoimmide, può comprovarsi lasciando per parecchio tempo in riposo soluzioni quanto più possibile anidre, di acido azotidrico disciolto in chetone o aldeide satura. Si formano in molti casi dei depositi cristallini, che io ancora non ho analizzati, ma che presumibilmente sono dei prodotti di addizione (azidi). La stesso avviene per il benzolo.

Palermo. — R. Università, Ottobre 1924.

([11]) **È da rilevare ancora qui l'analogia fra la diazoimmide ed i diazoidrocarburi grassi. Al benzolo, come hanno trovato Buchner e Curtius** (B. **18**, 2377; 1885) **e Buchner e Delbrück A., 358**, I; 1907) **si addiziona l'etere diozoacetico:**

$$\begin{matrix} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH \end{matrix} + N_2{:}CH.COOR = \begin{matrix} \diagdown CH - N_2 \\ | \quad\quad | \\ \diagup CH - CH.COOR \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagdown CH \\ | \\ \diagup CH \end{matrix} > CH.COOR + N_2$$

ed in modo analogo si comporta la diazoimmide, la quale però fornisce anilina:

$$\begin{matrix} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH \end{matrix} + N_2{:}NH = \begin{matrix} \diagdown CH_2 \\ | \\ \diagup CH.N_3 \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix} \diagdown CH_2 \\ | \\ \diagup CH.N< \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagdown CH_2 \\ | \\ \diagup C{:}NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup C.NH_2 \end{matrix}$$

DI CAPUA Clara. — **Il sistema ternario piombo, cadmio tallio.**

Le caratteristiche dei tre sistemi binari limiti del ternario piombo, cadmio, tallio sono note con sufficiente sicurezza.

Nelle leghe di piombo e tallio, la lacuna di miscibilità solida si trova, secondo risultati di mie precedenti ricerche [1], fra 6 e 23 % di piombo; in quelle di cadmio e tallio l'analisi termica precisa [2] e il diagramma delle durezze [3] portano concordemente ad una solubilità solida molto piccola del cadmio nel tallio intorno al 2-3 %; ed infine le mie indagini sulle leghe di piombo e cadmio [4] escludono quasi del tutto solubilità solida del piombo nel cadmio e viceversa.

Il diagramma di fusione delle due serie Cd-Tl e Cd-Pb sono del tipo più semplice: due curve di fusione che partono dai metalli puri e si incontrano in un eutettico: a 245° e 20 % Cd nella serie Cd-Pb, a 203° e 82 % Tl nella serie Cd-Tl.

Più complesso è invece il diagramma di stato delle leghe piombo-tallio: oltre alla lacuna di miscibilità allo stato solido sopra ricordata, esso presenta un massimo intorno al significato del quale le opinioni non sono ancora oggi definitivamente concordi, ritenendosi da alcuni corrispondere ad un composto definito, $PbTl_2$, e da altri invece ad un composto indefinito nel quale cioè le proporzioni fra i due metalli componenti potrebbero variare entro certi limiti.

* * *

Ho proceduto all'esame delle leghe ternarie studiando i fenomeni di solidificazione in una serie di sezioni opportunamente scelte nel triangolo delle concentrazioni che ha Pb, Cd, Tl per vertici (fig. 2). Ed ho cominciato con l'indagare anzitutto il comportamento dei miscugli che nel detto triangolo si trovano sulla retta cho congiunge il vertice Cd con il punto del lato opposto corrispondente alla composizione $PdTl_2$. I resultati ottenuti sono riascunti nella tabella seguente:

[1] Rend. accad. Lincei, [5], 32, II, 343 (1923). [2] Rend. accad. Lincei, 32, I, 282 (1923). [3] Rend. accad. Lincei, 32, I, 346 (1923). [4] Rend. accad. Lincei, 31, I, 162 (1922).

TABELLA N. 1.

Sezione Cd - (Pb Tl_2)

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %		Temperature caratteristiche	
	$PbTl_2$	Cd	I	II
13	100	—	378	
6	90	10	315	254
	86,5	13,5	295	255
14	80	20	277,4	256,2
	77	23	273,4	257,3
15	70	30	261,5	258,3
	65	35	259	
16	60	40	259.3	
17	50	50	264,7	259,3
	43	57	268	259,3
18	40	60	269	259,3
19	30	70	274,3	259,3
20	—	100	322	

Dal valori della tabella si ricava il seguente diagramma (fig. 1).

I fenomeni osservati nella serie Cd-$PbTl_2$ portano pertanto alla conclusione che la lega corrispondente al massimo nella curva di fusione delle leghe di piombo-tallio si comporta come un composto, e dà col cadmio miscugli che possono considerarsi come una serie di leghe binarie $PbTl_2$-Cd.

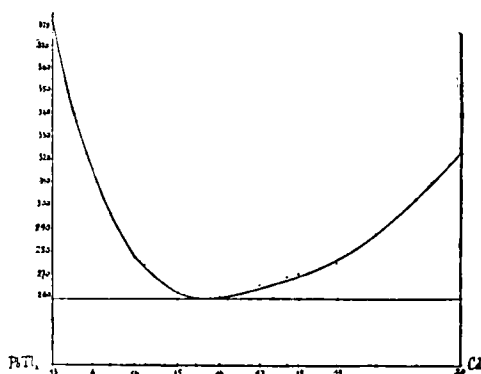



FIG. 1.

Il sistema Pb-Cd-Tl può così dividersi in due regioni: Cd-$PbTl_2$-Tl, e Pb-Cd-$PbTl_2$, e le leghe di ciascuna costituiscono un sistema ternario a sè, ognuno con proprie caratteristische.

Anticipando i risultati che saranno esposti più dettagliatamente in seguito dirò subito che in nessuno dei due sistemi ternari parziali compaiono solidi diversi da quelli che si hanno nei tre sistemi limiti binari.

I solidi possibili in $PbTl_2$-Pb-Cd sono perciò: cristalli misti $PbTl_2$Pb e Cd. Compaiono pertanto nel diagramma (ved. fig. 2) due superficii

di separazione primaria le quali si raccordano lungo una curva di separazione secondaria che parte dall'eutettico Pb-Cd e va all'eutettico $PbTl_2$-Cd.

Più complesso è il diagramma dell'altro sistema parziale $PbTl_2$-Cd-Tl. $PbTl_2$-Cd e Cd-Tl presentano un eutettico senza cristalli misti in misura apprezzabile, mentre $PbTl_2$-Tl ha un diagramma che si può riportare al tipo IV di Roozeboom ([5]). L'unica differenza dal tipo IV di Roozeboom è che la concentrazione dei cristalli misti ricchi in tallio

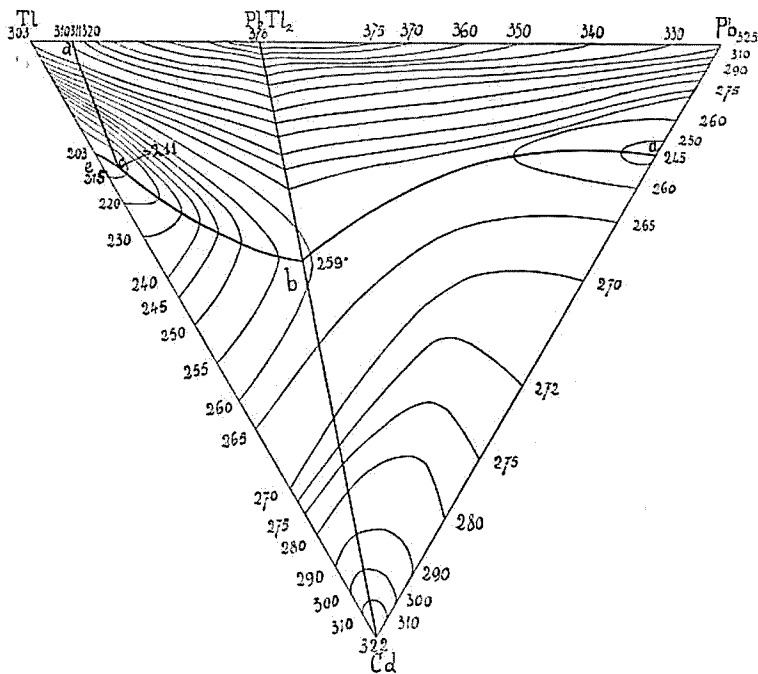



Fig. 2.

che si formano a 312° da quelli poveri in tallio coincido praticamente con quella del liquido che a 312° è in equilibrio con i due solidi.

Diagrammi ternari con le caratteristiche di quelle in esame sono stati già studiati. Sahmen e Vegesak ([6]) hanno discusso teoricamente l'andamento della solidificazione in un caso del genere, e Jänecke ha studiato le leghe di Pb-Cd-Hg ([7]), che, tranne per la comparsa di estese regioni con cristalli misti ternari, rassomigliano nel resto molto alle nostre.

([5]) Z. phys. chem., **30**, 399 (1899). ([6]) Z. phys. chem., **59**, 279 (1907).
([7]) Z. phys. chem., **73**, 328 (1910).

I solidi qui possibili sono tre: due specie di cristalli misti binari e Cd. Si deve avere perciò un punto di equilibrio invariante nel quale si incontrano tre curve monovarianti. Una delle tre curve invarianti è però curva di trasformazione e non di effettivo deposito di due solidi, e il punto invariante, corrispondentemente, è punto di trasformazione e non eutettico. Secondo la enumerazione di Parravano e Sirovich ([8]), siccome lungo due curve la temperatura si abbassa verso quella del punto invariante e lungo la terza da quella del punto invariante verso la temperatura dell'eutettico binario Tl-Cd, si ha qui a che fare con un punto di trasformazione di primo ordine.

La figura 2 rappresenta la proiezione delle superfici contenenti le temperature iniziali di solidificazione di tutte le lege ternarie: le curve fini sono isoterme e servono a dare un'idea della forma che le varie superfici di inizio di solidificazione hanno nello spazio; le curve a tratto grosso: *ab, bc, cd, ce,* sono curve di equilibrio monovariante; *c* è il punto invariante sopra accennato.

* * *

I risultati sperimentali che sono serviti a stabilire le caratteristiche del diagramma ternario riprodotte nella figura 2 sono riportati nelle tabelle seguenti: Essi sono raggruppati secondo sezioni di cui tre (tabelle 2, 3, 4) escono dal vertice Cd e vanno verso il lato opposto, una (tabella 5) esce dal Tl e va verso il lato Pb-Cd, due (tabelle 6 e 7) sono parallele al lato Pb-Tl, e infine tre (tabelle 8, 9 e 10) partono dal lato Cd Tl e si inoltrano verso $PbTl_2$-Cd.

TABELLA N. 2.

Sezione Cd - (Tl 30 %, Pb 70 %)

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %			Temperature caratteristiche	
	Tl	Pb	Cd	I	II
21	30	70	—	350	347
22	27	63	10	291	258.3
23	24	56	20	261	259,3
24	21	49	30	263,6	259.3
25	18	42	40	269.9	259,3
26	15	35	50	272.4	259,3
27	12	28	60	274.3	259.3
28	4,5	10,5	85	292	259,3
20	—	—	100	322	

([8]) Questa Gazzetta, 41, I. 618 (1911).

Tabella N. 3.

Sezione Cd – (Tl 75 % Pb 25 %

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %			Temperature caratteristiche		
	Tl	Pb	Cd	I	II	III
76	75	25	—	368	365	
77	67,5	22.5	10	309	240	211.6
78	63,75	21,25	15	284	246	211.6
79	56,25	18,75	25	263 5	250,8	211.6
80	53	17	30	257,3	253	211.6
81	48,75	16,25	35	255	254	211.6
67	46,51	15.30	38,19	255.4	254	211,6
82	45	15	40	257,5	256,4	211,6
	37,5	12,5	50	263	256	
20	—	—	100	322		

Tabella N. 4.

Sezione Cd – (Tl 85 % Pb 15 %)

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %			Temperature caratteristiche		
	Tl	Pb	Cd	I	II	III
69	85	15	—	348	311	
	76.5	13.5	10	287	211.6	
70	72.25	12.75	15	269	227	211.6
54	70	12,5	17.5	261.7	232.5	211.6
71	68	12	20	254.8	236	211.6
72	63.75	11,25	25	245	239.3	211.6
59	62.84	10.23	26.93	243.5	240.4	211.6
73	59.50	10.50	30	242.8	211.6	
74	55.25	9.75	35	247.6	242.4	211.6
	53	9.4	37.6	249	242.4	211.6
75	51	9	40	252	242.4	211.6
20	—	—	100	322		

Tabella N. 5.

Sezione Tl – (Pb 20 % Cd 80 %)

N. d'ord. delle leghe	Tl	Pb	Cd	I	II	III
29	100	—	—	303		
30	90	2	8	250.9	208.3	
2	87	3	10	243.5	209	
31	80	4	16	222	211.6	
32	77	4.5	18.5	221,6	211,6	
33	75	5	20	223	218	211,6
34	70	6	24	226.8	211.6	
42	63	7	30	238	232.5	211.6
35	60	8	32	242,4	236.8	211.6
	53	9.4	37.6	249	243.5	211.6
36	50	10	40	253	245.3	211,6
	48.5	10.3	41.2	254.5	246	211,6
37	40	12	48	260.4	253	211.6
38	30	14	56	266.8	258.4	
	26,8	14.6	58.6	268	259.3	
	7	18.6	74.4	277	259.3	
39	—	20	80	280	245	

Tabella N. 6.

Sez. (Tl 90 % Cd 10 %) (Pb 90 % Cd 10 %)

N. d'ord. delle leghe	Tl	Pb	Cd	I	II	III
1	90	—	10	230	203	
2	87	3	10	243.5	209	
3	84	6	10	258	212	
4	80	10	10	278.6	211.6	
	76.5	13.5	10	284	211.6	
5	70	20	10	306	235.9	211.6
77	67.5	22.5	10	309	240	211.6
6	60	30	10	315	254	
7	50	40	10	310.3	261.5	
8	40	50	10	306.5	262.3	
9	30	60	10	296.1	259.3	
22	27	63	10	291	258.3	
10	20	70	10	284.1	256.1	
11	10	80	10	273.8	251,1	
12	—	90	10	267.2	245	

Tabella N. 7.

Sez. (Tl 70% Cd 30%) (Pb 70% Cd 30%)

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %			Temperature caratteristiche		
	Tl	Pb	Cd	I	II	III
40	70	—	30	225	203	
41	66,5	3,5	30	234,8	216,5	211,6
42	63	7	30	238	232,5	211,6
73	59,5	10,5	30	242	211,6	
43	56	14	30	251,3	248,7	211,6
44	52,5	17,5	30	258	253,6	211,6
15	46,7	23,3	30	261,5	258,3	
45	42	28	30	264,2	261,3	
46	35	35	30	262,6		
47	28	42	30	263,4		
24	21	49	30	263,6	259,3	
48	14	56	30	265,8	255.3	
49	7	63	30	266,5	251,3	
50	—	70	30	265	245	

Tabella N. 8.

Sezione Pb - (Tl 80% Cd 20%)

N. d'ord. delle leghe	Concentrazioni in %			Temperature caratteristiche		
	Tl	Pb	Cd	I	II	III
51	80	—	20	206	203	
52	78	2,5	19,5	210,5		
32	77	4,5	18,5	221,6	211,6	
53	74,5	7,5	18	241,6	223	211,6
54	70	12,25	17,5	261,7	232,5	211,6
55	64	20	16	284.1	245,6	211,6
56	60	25	15	291,8	253	
	58	28,5	13,5	295	255	
57	56	30	14	296	257	

Tabella N. 9.

Sezione Pb - (Tl 70% Cd 30%

N. d'ord. delle leghe	Tl	Pb	Cd	I	II	III
40	70	—	30	225	203	
58	68,40	2,57	29,03	230	211,6	
	65	7	28	235	211,6	
59	62,84	10,23	26,93	243,5	240,4	211,6
60	59,28	15,32	25,40	256,2	247,4	211,6
79	56,25	18.75	25	263,5	250,8	211,6
61	55,75	20.40	23,85	266.8	253	
62	52,15	25,48	22,37	273,4	257,3	
63	48,60	30	20,40	277,5	260	

Tabella N. 10.

Sezione Pb - (Tl 55% Cd 45%)

N. d'ord. delle leghe	Tl	Pb	Cd	I	II	III
64	55	—	45	249	203	
65	53,34	2.38	44,28	250,3	212,6	
66	50,76	7,68	41.56	253,5	239,3	211,6
	48.5	10.3	41.2	254,5	246	211,6
67	46,51	15,30	38,19	255,4	254	211,6
68	43,77	20,41	35,82	259		
	43,55	21,45	35	259		

I diagrammi corrispondenti a ciascuna di queste sezioni sono qui riprodotti:

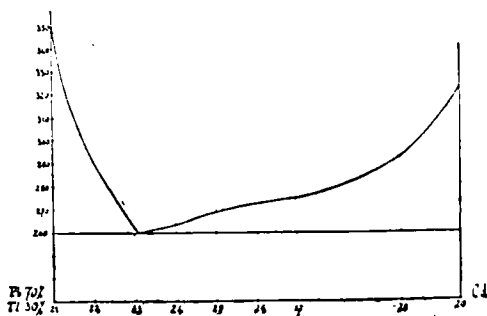



Fig. 3.

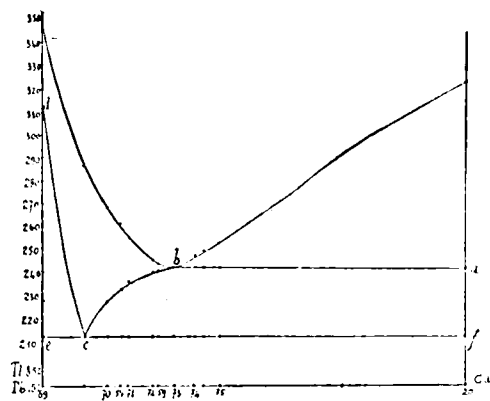
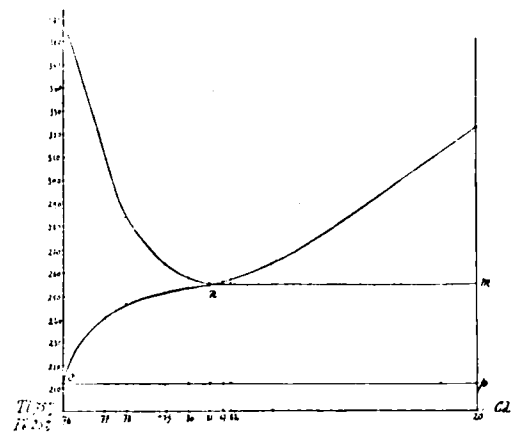



FIG. 5.

FGI. 4.

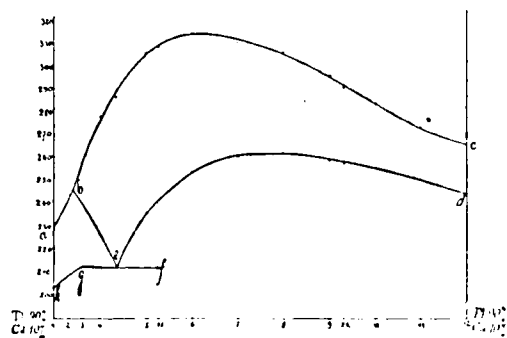



FIG. 7.

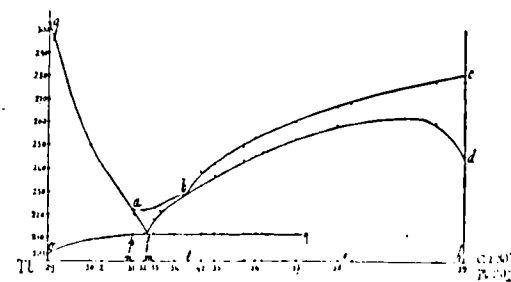



FIG. 6.

Essi dimostrano anzitutto quanto ho avanti affermato, e cioè che nelle leghe ternarie Pb-Cd Tl non compaiono solidi diversi da quelli

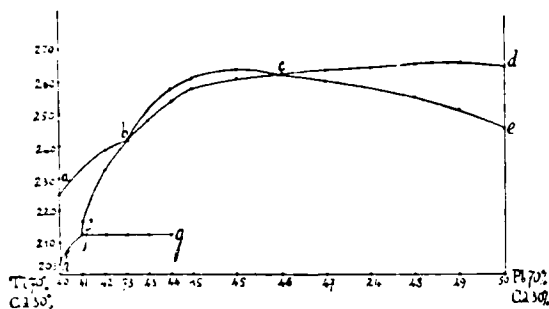
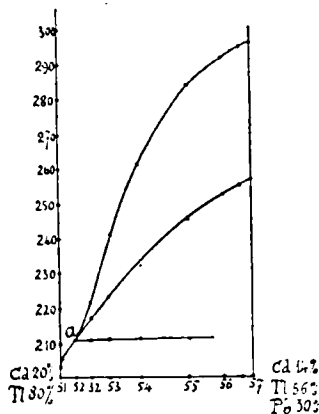



FIG. 8. FIG. 9.

che si hanno nei sistemi binari limiti, e permettono inoltre di farsi un'idea abbastanza chiara della posizione reciproca, dello sviluppo e

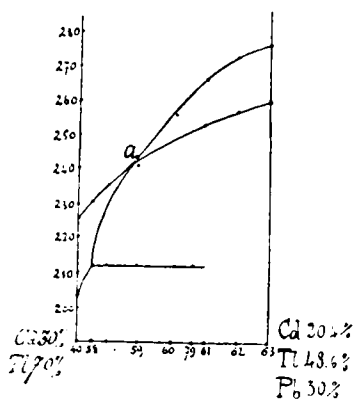
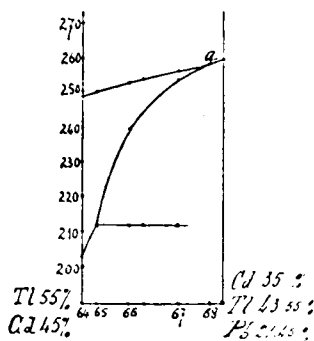



FIG. 10. FIG. 11.

dell'andamento delle varie superfici di solidificazione che costituiscono in solido di cristallizzazione.

A chiarire l'andamento della solidificazione dei diversi tipi di leghe basterà illustrare brevemente i principali diagrammi riportati.

Il diagramma della figura 3 si riferisce alla sezione Cd-(Pb 70 %, Tl 30 %). Le leghe tra Cd e il minimo solidificano separando primariamente cadmio e secondariamente Cd + cristalli misti $PbTl_2$=$PbTl_2$Pb la solidificazione secondaria si inizia in tutti alla stessa temperatura, quella del minimo. Le leghe tra Pb 70 %, Tl 30 % e il minimo cominciano nvece a solidificare separando cristalli misti di $PbTl_2$=$PbTl_2$-Pb e la iniziano secondaria di cristalli misti e Cd a temperature che vanno sempre più differenziandosi dal minimo a mano a mano che la composizione di essa si sposta verso la lega binaria Pb 70 %, Tl 30 %.

Come si vede dal diagramma queste temperature iniziali di separazione secondaria sono però poco diverse le une dalle altre, il che accenna ad un andamento molto piano della curva di equilibrio monovariante che parte dall'eutettico binario Cd + Pb e si inoltra nell'interno del diagramma ternario.

Le figure 4 e 5 si riferiscono pure a sezioni uscenti da Cd e la solidificazione si compie qui, come si vede, in maniera più complicata che nel caso di prima. Anche qui i due rami di solidificazione primaria si riferiscono, quelli a destra, allo separazione di Cd e quelli a sinistra alla separazione di cristalli misti $PbTl_2PbTl_2$-Tl; le leghe che separano inizialmente Cd cominciano la solidificazione secondaria sempre alla stessa temperatura, quella del minimo, e le temperature dei minimi delle due sezioni rappresentano due punti della curva monovariante *bc*. della fig. 2. Le leghe invece che separano inizialmente cristalli misti $PbTl_2$-Tl si comportano nella solidificazione secondaria diversamente. Quelle della sezione 4 contengono meno piombo di quando corrisponde alla saturazione della soluzione limite ricca di piombo nella serie Pb : Tl; in esse la separazione secondaria è della stessa specie che nelle leghe con separazione primaria di cadmio, cioè; Cd + cristalli misti piombo — tallio; e perciò le temperature iniziali di solidificazione si allineano sopra una curva *no* che può essere considerata in certo modo la continuazione della retta *mn*, nel senso che nelle leghe di cui si tratta, alle temperature corrispondenti della *mno* è sempre la stessa reazione che si compie. Tutte le leghe della sezione 4 finiscono di solidificare alla temperatura della orizzontale *po* che è quella del punto invariante in cui coesistono le due soluzioni solide sature della serie Pb-Tl e il cadmio.

Nella sezione 5 sono invece comprese leghe che contengono piombo nella proporzione intermedia tra quelle delle due soluzioni solide sature Pb-Tl. Delle leghe per ciò che separano primariamente cristalli misti, alcune si comportano nella solidificazione secondaria come le precedenti, altre invece, quelle tra *c* ed *e* percorrono la linea di equilibrio monovariante *a c* (fig. 2) che esse incontrano a una serie di temperature

comprese tra *d* e *c*. Solo quando la temperatura è arrivata a quella del l'equilibrio invariante ternario (*ef*) incomincia da esse a solidificare anche il cadmio.

Anche più complicati sono i fenomeni di solidificazione nella sezione che esce dal vertice Tl e va verso il punto Cd 80 %, Pb 20 % del lato opposto (diagramma fig. 6).

In questo caso sono tre i solidi che possono solidificare primariamente e cioè: tra *h* ed *l* si separa Cd, tra *l* ed *n* solidificano cristalli misti $PbTl_2$, tra *n* e *g* cristalli misti ricchi di tallio.

Le leghe che separano primariamente cadmio sono di due specie: quelle che contengono meno piombo del cristallo misto saturo ricco di piombo iniziano la separazione secondaria di cadmio e cristalli misti di piombo e tallio alle temperature corrispondenti ai punti della *db* e finiscono di solidificare sempre rimanendo sopra una curva di equilibrio monovariante: quelle che contengono una percentuale di piombo compresa tra le due concentrazioni di saturazione e finiscono di solidificare in corrispondenza del punto di equilibrio invariante.

Le leghe che incominciano a solidificare separando cristalli misti $PbTl_2$ sono pure di due specie: quelle fra *l* ed *m* presentano la stessa separazione secondaria delle precedenti, mentre quelle fra *m* ed *n* percorrono la linea di equilibrio monovariante lungo la quale il cristallo misto ricco di piombo si trasforma in cristallo misto ricco di tallio, linea che incontrano a temperature corrispondenti alle ordinate dei punti della *a f*.

Infine le leghe che separano inizialmente cristalli misti ricchi di tallio arrivano sulla curva lungo la quale si separa anche Cd, curva che incontrano alle temperature corrispondenti ai punti della *p o*.

La continuazione di *o p*, e cioè *p q* è praticamente una orizzontale, e rappresenta la temperatura alla quale si inizia, e in alcune leghe anche si completa, la solidificazione.

Le due sezioni 7 e 8 sono parallele al lato Pb-Tl del triangolo, lato al quale appartiene il diagramma binario più interessante e che informa per cosi dire delle sue caratteristiche il sistema ternario oggetto di questo studio. La sezione 7 è al 10 % di cadmio e quella 8 al 30 % di Cd.

La solidificazione nella sezione al 10 % (fig. 7) si compie in maniera sostanzialmente semplice: i solidi primari sono gli stessi che nelle leghe di piombo e tallio. La solidificazione si compie in due intervalli, uno primario e uno secondario, tranne che per le leghe in cui la proporzione di piombo è tale che ne risultano cristalli delle due soluzioni solide sature della serie Pb-Tl. Queste leghe, contenute tra *g* ed *f*, pre-

sentano una solidificazione ternaria corrispondente alla esistenza delle due soluzioni sature e del Cd in presenza deila lega liquida.

Nella sezione al 30 % di Cd i fenomeni invece sono più complicati (fig. 8). I solidi primari sono: tra *d* e *c* cadmio. tra *c* e *b* cristalli misti $PbTl_2$, tra *b* ed *a* di nuovo cadmio.

La *e c b f* corrisponde sempre ad una stessa separazione secondaria; cadmio + cristalli misti di piombo e tallio. La *f h* invece corrisponde alla separazione secondaria di cadmio e cristalli misti ricchi di tallio. La *f g*, come nella figura precedente, rappresenta lo stesso equilibrio invariante. I due punti *c* e *b* fanno parte di curve monovarianti.

Dopo quanto si è detto, riesce senz'altro intelligibile il significato dei tre diagrammi 9, 10, 11. I punti *a* delle tre figure fanno parte della curva monovariante *b c* del diagramma della fig. 2.

Firenze. — Istituto di chimica inorganica della R. Università.

FERNANDES L. — **Sull'isomorfismo del solfato di zirconio col solfato del cerio tetravalente.**

Il posto dello zirconio nel sistema periodico è nettamente definito, oltre che dalle sue proprietà chimiche e chimico fisiche, anche da alcuni caratteri di isomorfismo; il biossido naturale, è isomorfo con la massima parte dei biossidi naturali degli elementi del quarto gruppo del sistema periodico, quali la cassiterite (SnO_2) il rutilo (TiO_2) e la plattnerite (PbO_2). Anche l'ossido di manganese nella polianite è isomorfo con gli ossidi citati. Inoltre il silicato normale di zirconio è isomorfo con la torite.

Nella letteratura non si conosce però nessuna ricerca che prenda in esame le relazioni isomorfiche che passano fra i composti dello zirconio e i corrispondenti composti delle altre terre rare. Fra queste il cerio deve essere considerato in modo particolare, perchè è capace di dare composti in cui funziona da tetravalente ed appartiene quindi allo stesso gruppo dello zirconio stesso.

Un recentissimo lavoro eseguito in questo laboratorio da V. Cuttica ed A. Tocchi [1] ha dimostrato l'isomorfismo tra cerio cerico e torio.

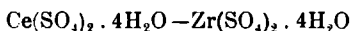
[1] Questa Gazzetta, 54, 628 (1924).

Nella presente ricerca io ho preso in esame i caratteri di isomorfismo che esistono fra i composti dello zirconio e quelli del cerio tetravalente. Oltre alle ragioni sovra esposte, mi hanno spinto a questa ricerca alcune considerazioni di indole mineralogica. I minerali di zirconio contengono quasi sempre una certa quantità di elementi delle terre rare, spesso in quantità considerevole, e così i minerali delle terre rare contengono spesso dello zirconio.

Lo zirconio può dunque funzionare da vicariante delle terre rare; di quest'ultime io ho preso in considerazione il cerio nei suoi composti al massimo, ma non si può escludere del tutto la possibilità di una relazione di isomorfismo anche con gli elementi delle terre rare trivalenti.

Per stabilire dunque le relazioni di isomorfismo dei due elementi di cui sopra, ho studiato la miscibilità dei composti allo stato solido.

I composti che meglio si prestano per la loro maggior stabilità sono i solfati:

$$Ce(SO_4)_2 . 4H_2O - Zr(SO_4)_2 . 4H_2O$$

che ambedue entro vasti limiti di temperatura ed acidità, cristallizzano nel sistema rombico.

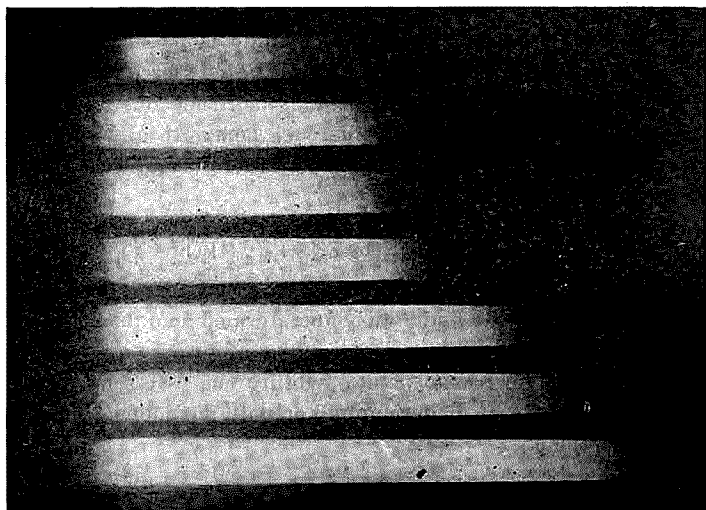
Nella presente ricerca ho potuto stabilire che essi sono completamente miscibili e capaci di dare quindi cristalli misti, omogenei in qualunque proporzione.

PARTE SPERIMENTALE.

Per ottenere una serie di cristalli misti, tale da poter studiare il fenomeno oltre che dal punto di vista qualitativo, anche quantitativamente, in modo cioè da poter definire i limiti di miscibilità dei due solfati allo stato solido; sono partito da quantità rilevanti di materiale.

Per il cerio mi sono servito del nitrato ceroso da me preparato [2]. Il nitrato dette per arroventamento l'ossido; questo fu trasformato in solfato, portandolo a secco con acido solforico concentrato e riprendendo poi con acqua calda. Lo zirconio fu ottenuto dallo zircone di Norvegia. Il minerale finemente polverizzato fu trattato all'ebollizione con soluzione concentrata di bifluoruro potassico.

[2] Questa Gazzetta, 54, 623 (1924).

Eliminata per filtrazione la massima parte della silice e le altre sostanze insolubili, la soluzione separò per raffreddamento il fluozirconato potassico. Lo zirconio così ottenuto (la prima frazione) era perfettamente esente da ferro, silice, torio e terre trivalenti. Conteneva però come impurezza circa l'uno per cento di afnio. Cristallizzai allora alcune volte il prodotto sino ad ottenere una frazione, la densità del cui ossido non

superasse il valore di 5,73, valore stabilito da Hevesy per l'ossido di zirconio puro. La soluzione del solfato di zirconio fu preparata, sciogliendo, in acido solforico diluito, l'idrato ottenuto per precipitazione con ammoniaca del fluozirconato.

Le due soluzioni contenenti i solfati furono riunite e svaporate in stufa ad acqua, alla temperatura di 70.₀ Ottenni così 9 frazioni di cristalli misti. Tali cristalli, osservati al microscopio, risultarono perfettamente omogenei. Le prime cristallizzazioni che eran quelle più ricche di zirconio erano colorate debolmente in giallo, questo colore andava man mano aumentando nelle frazioni successive sino a raggiungere il colore arancione nelle ultime.

Per avere una dimostrazione più esatta di questa variazione, di colore dovuta all'aumentare del cerio nelle frazioni più solubili, ho esa-

minato lo spettro di assorbimento delle soluzioni di sette frazioni, partendo da quantità di solfato eguale ed osservando la soluzione attraverso uno stesso spessore, ho ottenuto gli spettri dei quali riproduco le fotografie.

Come è noto le soluzioni dei sali cerici hanno la propietà di assorbire le radiazioni dal verde al violetto in quantità proporzionale alla concentrazione della soluzione assorbente. Nella fotografia si comincia in alto dagli spettri delle soluzioni più ricche di cerio e si arriva a quelle più ricche in zirconio.

I dati analitici che riporto qui sotto, dànno un' idea ancora più quantitativa e come ho già avuto occasione di dire, dimostrano come la miscibilità allo stato solido, dei composti $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O—Zr(SO_4)_2 . 4H_2O$ sia completa.

Essendo poco esatta e soprattutto superflua la separazione del cerio dallo zirconio, ho determinato la somma degli ossidi e la percentuale di SO_3 sul sale anidro, in un campione a parte fu poi determinata l'acqua.

Dalla somma degli ossidi fu calcolata la quantità dell'uno e dell'altro componente.

N°	% Ossidi	% SO_3	% CeO_2	% ZrO_2	Mol. Ce $(SO_4)_2$	Mol Zr $(SO_4)_2$	% H_2O
1	44,0	56,0	5,01	39,08	1	11	20,06
2	44,5	55,5	7,99	36,5	1	7	19,82
3	45,6	54,4	14,6	31,0	1	3	19,62
4	46,4	53,6	19,2	27,2	1	2	19,40
5	46,8	53,2	21,4	25.4	3	5	19,28
6	47,1	52,9	27,5	19,6	1	1	18.87
7	48,1	51,9	29,3	18,8	10	9	18,90
8	49,5	50,5	37,9	11,6	7	3	18,48
9	50,5	49,5	44,2	6,3	5	1	18,48

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica Fisica della R. Università. Novembre 1924.

LEONE P. — Sui composti organometallici dell'alluminio. - Nota I [1].

I composti metallorganici dell'alluminio sono stati pochissimo studiati e le nostre conoscenze al riguardo si limitano ai risultati delle prime esperienze eseguite quasi contemporaneamente da Cahours [2] e da Buckton e Odling [3].

Qualche altro sperimentatore ha in seguito ripreso l'argomento, ma con scarso risultato.

Io ho voluto studiare alcune proprietà dei composti metallorganici misti dell'alluminio, e sopratutto vedere se è possibile ottenerli in maniera più semplice e corrispondente ai metodi con cui si preparano i composti del magnesio e dello zinco.

L'alluminio è da presumersi debba con facilità prestarsi a tali reazioni, Mendeleiff [4] studiando le proprietà degli elementi per la compilazione del suo sistema periodico, trovò che anche la proprietà di formare composti metallorganici è una funzione periodica e propria degli elementi delle serie dispari.

In base a tale considerazione egli previde per l'ekasilicio, scoperto quindici anni dopo, la capacità di formare combinazioni organiche. Si è infatti riuscito a preparare il germanio tetraetile per doppio scambio rra il cloruro di germanio e lo zinco etile.

Secondo Zeltner [5] la proprietà degli elementi a formare combinazioni metallorganiche, comincia con gli elementi del primo gruppo, raggiunge rapidamente il suo massimo con gli elementi del secondo per diminuire lentamente fino agli elementi del quinto gruppo.

Queste considerazioni posson farci prevedere per l'alluminio appartenente ad una serie dispari ed al terzo gruppo del sistema periodico: che le sue combinazioni organiche debbono ottenersi con difficoltà minori.

Questa supposizione è avvalorata dal prezioso gioco che esercitano gli alogenuri di alluminio, nelle sintesi di Friedel e Craft, in cui sembra

[1] Questo lavoro ed i due successivi sono stati completati sin dal giugno 1923 e sono serviti come tesi di laurea a due laureandi dell' Istituto Chimico (Dr. A. Braicovic e G. Talenti). Ma per un complesso di circostanze vedono la luce solo oggi.
[2] Comp.-Rend., **76**, 133, 748. [3] *A. Supp.*, **4**, 112. [4] *Mendeleiff-Grundlagen* der Chem., 690 (1891). [5] *J. Prakt.*, **77**, 393.

aver luogo la formazione intermedia di composti organometallici che, dato il basso peso atomico del metallo, sono instabilissime.

Come ho già accennato, Cahours da un lato, e Boukton e Odling dall'altro, hanno preparato gli allumini alchili. Il primo ha messo a reagire in tubi chiusi, scaldando a 130° alluminio e ioduro alchilico ed ha distillato il prodotto della reazione, i secondi hanno spostato con polvere di alluminio, il mercurio dalle sue combinazioni organiche e distillato il prodotto della reazione.

Sono stati così preparati l'alluminio metile, etile, propile. Si tratta sempre di composti trialchilici che si presentano sotto forma di liquidi incolori, fumanti all'aria, che vengono decomposti dall'acqua.

Più tardi Roux e Louise ([6]) prepararono questi stessi composti e ne misurarono la densità di vapore, per dedurne il peso molecolare; ma sebbene agissero in ambiente di gas inerte, non riuscirono ad evitare una parziale decomposizione dei prodotti portati allo stato di vapore e perciò le misure eseguite riuscirono difficili e poco attendibili.

Spencer e Wallache nel 1908, hanno preparato con impiego di tubi chiusi, e solo qualche volta facendo a meno, alcuni alogenuri di alluminio alchile, ma pur avendo avanzate delle supposizioni sulla loro costituzione non ne hanno dato alcuna dimostrazione.

Nel 1923 Krause e Wendt ([7]) hanno ripreparato gli alluminio trialchili per studiarne i composti di addizione con etere ed hanno seguito esattamente le indicazioni di Cahours, Boukton e Odling.

Io ho potuto constatare che è possibile ottenere i composti metallorganici dell'alluminio in maniera più semplice che non sia stato fatto e specialmente senza l'impiego di tubi chiusi ed in presenza di etere.

Infatti, mettendo a reagire alogenuro alchilico ed alluminio ben secchi, dopo un quarto d'ora di ebollizione si inizia una reazione che non tarda a diventare violenta e richiede un raffreddamento esterno.

Ho studiato la reazione con i bromuri e gli ioduri alchilici, con i primi, la reazione ha luogo meno facilmente che con i secondi, con gli alogenuri di metile e con bromuro di etile è necessario l'impiego di tubi chiusi, con ioduro di etile, propile ecc., la reazione in presenza di una goccia di etere, avviene con tale facilità che può farsi anche in un semplice tubo da saggio.

La reazione è, come ho già accennato, catalizzata dall'etere anidro purchè però questo venga adoperato in piccolissime quantità, onde evi-

([6]) Bull. Soc. Chim., 2, 497 (1888); Comp.-Rend., 73, 106. ([7]) Bull. Soc. Chim., 466 (1923).

tare che la temperatura di ebullizione del miscuglio debba abbassarsi notevolmente.

Il migliore modo da me sperimentato è il seguente: Si mette in un pallone munito di refrigerante a ricadere con tubo a cloruro di calcio e imbuto a rubinetto, una molecola e mezza di ioduro alchilico, per un atomo di alluminio, in granelli piccolissimi, si fa bollire a bagno-maria o a fiamma diretta, dopo aver aggiunto un cc. di etere anidro. In capo a pochi minuti di ebollizione la reazione si inizia con considerevole sviluppo di calore, e si fa successivamente tanto vivace da rendere necessario un raffreddamento.

Quando la reazione tende a smorzarsi si riprende ad aggiungere dall'imbuto a rubinetto etere goccia a goccia e così si continua tranquillamente fino alla fine. In ultimo si completa riprendendo il riscaldamento per 4-5 ore.

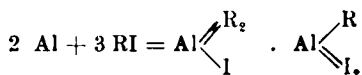
L'etere aggiunto per catalizzare la reazione provoca un considerevole aumento di temperatura. Se al composto metallorganico già formato in assenza di etere, si aggiunge questo si ha considerevole sviluppo di calore, e ciò fino alla proporzione di una molecola di etere, per una combinazione metallorganica; l'eccesso non produce alcuna variazione di temperatura. E' probabile che ciò sia dovuto alla formazione di complessi di natura ossonica.

I composti così preparati si presentano come liquidi di color bruno scuro, fumano fortemente all'aria, non si infiammano spontaneamente e sono quindi maneggiabili, l'umidità li decompone rapidamente e l'acqua violentemente con sviluppo di idrocarburo.

Solo in qualche caso, e precisamente nella preparazione del ioduro di alluminio isoamile, sono riuscito ad ottenere dalla soluzione eterea il composto cristallizzato in prismi leggermente colorati in bruno.

Anche eseguendo la reazione in assenza di etere, il che, come ho detto precedentemente, ha luogo benchè più stentatamente, non sono più riuscito ad ottenere composti solidi per quanto avessi raffreddato il prodotto della reazione.

La reazione che evidentemente deve aver luogo fra ioduro alchilico ed alluminio è rappresentata dalla seguente equazione:

$$2\ Al + 3\ RI = Al\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R_2}{\diagdown I} \ . \ Al\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown I_2}$$

Non è possibile pensare ad una reazione diversa, perchè, come anche dimostrerò in seguito, non si svolge idrocarburo nè si libera iodio.

Il prodotto della reazione è quindi una mescolanza di due corpi, aventi proprietà uguali ma in misura differente. Esso è un liquido difficilissimo ad analizzarsi, essendo così sensibile all'umidità, e contenendo una quantità di etere, che non è facile misurare.

Io ho eseguito un'analisi determinando nello stesso campione l'alluminio e l'idrocarburo che si mette in libertà per l'aggiunta d'acqua. I rapporti fra i due dati corrispondono a quello della mescolanza risultante dalla reazione scritta.

PARTE SPERIMENTALE.

IODURO DI ALLUMINIO ETILE.

Ho messo a reagire a b m. in un pallone munito di refrigerante, a ricadere e di imbuto a rubinetto gr. 1 di alluminio (un atomo) con gr. 9 di ioduro di etile ben secco, (poco più di 1 $^1/_2$ molecola). Si aggiunge un cc. di etere anidro e si fa bollire.

In capo ad un quarto d'ora di vivace ebullizione si inizia una reazione che tende a diventare violenta, per cui bisogna sospendere il riscaldamento e raffreddare un poco esternamente.

La reazione continua così spontaneamente per una buona mezz'ora quando essa tende a smorzarsi si fa cadere dall'imbuto a rubinetto l'etere goccia a goccia. L'aggiunta di etere svolge considerevole quantità di calore, onde è necessario sia fatta con cautela, essa catalizza la reazione ravvivandola e la lascia compiere spontaneamente.

Bisogna fare in modo di aggiungere una diecina di centimetri cubici di etere in tutto, nello spazio di un'ora. Uua forte quantità d'etere specie se aggiunta troppo presto impedisce la reazione.

Dopo un'ora è utile completarla facendo bollire per almeno due ore, l'alluminio passa così integralmente in soluzione.

Una maggiore quantità di metallo o ioduro alchilico resta inalterata. La reazione può essere compiuta anche in assenza di etere, in questo caso é però necessario maggior tempo prima che essa si inizi, e bisogna aiutarsi e sospendere il riscaldamento mano mano che se ne senta il bisogno.

Il prodotto della reazione è un liquido di colore bruno scuro, che fuma fortemente all'aria, si decompone con l'umidità atmosferica e violentemente con l'acqua, svolgendo etano e formando ioduro ed idrato di alluminio. Di esso, come ho detto, è impossibile eseguire un'analisi

diretta, data la sua facile decomponibilità ed un contenuto in etere che non è possibile determinare.

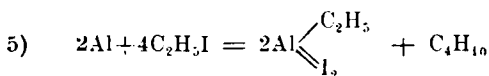
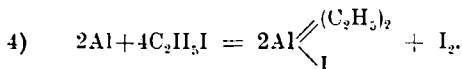
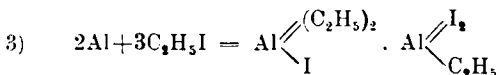
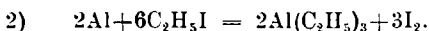
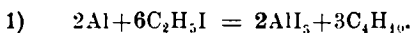
Io ho determinato in uno stesso campione l'alluminio e l'etano che si svolge per aggiunta di acqua e calcolati i rapporti fra questi dati. Le reazioni a cui si può pensare dall'azione dell'alluminio sul ioduro di etile sono le seguenti:

$$1) \quad 2Al + 6C_2H_5I = 2AlI_3 + 3C_4H_{10}.$$

$$2) \quad 2Al + 6C_2H_5I = 2Al(C_2H_5)_3 + 3I_2.$$

$$3) \quad 2Al + 3C_2H_5I = Al{<}^{(C_2H_5)_2}_{I} \cdot Al{<}^{I_2}_{C_2H_5}$$

$$4) \quad 2Al + 4C_2H_5I = 2Al{<}^{(C_2H_5)_2}_{I} + I_2.$$

$$5) \quad 2Al + 4C_2H_5I = 2Al{<}^{C_2H_5}_{I_2} + C_4H_{10}$$

E' evidente che le reazioni 1) e 5) dovrebbero rendersi manifeste in uno sviluppo di idrocarburo man mano che il composto va formandosi, cosa che non ho potuto constatare. La 2) e la 4) sono pure da escludersi per il fatto che il composto non contiene iodio libero. Ancora ho già detto che un atomo di alluminio reagisce con una molecola e mezza di ioduro di etile, e che un'eccesso dell'uno o dell'altro rimane inalterato: tale rapporto è corrispondente solo alla terza.

A conferma di ciò sta il rapporto $\frac{Al}{C_2H_6}$ trovato analiticamente.

Mi sono servito per l'analisi di un grosso tubo da saggio chiuso da un tappo a due fori, da uno passa un piccolo imbuto a rubinetto, dall'altro un tubo munito di chiavetta e comunicante con la canna graduata di un nitrometro pieno di acqua satura di etere e in cui aveva gorgogliato abbondantemente etano.

Il tubo bene asciutto, ho introdotto in esso un cc. o due di una soluzione eterea di ioduro di alluminio etile, ho chiuso rapidamente e, messo in comunicazione col nitrometro, ho lasciato cadere un cc. di acqua goccia a goccia. Così il composto organometallico viene rapidamente decomposto e l'etano che si svolge sposta nel nitrometro una corrispondente quantità di aria che si può facilmente leggere. Nel tubo da saggio ho determinato l'alluminio come Al_2O_3. Ho così eseguito il rapporto $\frac{Al}{C_2H_6}$ Ed ecco il risultato di due analisi concordanti.

1° Ottenuto gr. 0,1079 di Al_2O_3 e cc. 73,4 di C_2H_6 a 0° e 760 mm. da cui Al = 0,0571 e C_2H_6 gr. 0,0985, quindi $\frac{Al}{C_2H_6}$ = 0,58.

2° Ottenuto gr. 0,1245 di Al_2O_3 e cc. 86,4 di C_2H_6 a 0° e 760 mm. da cui Al = 0,0660 e C_2H_6 gr. 0,1158, quindi $\frac{Al}{C_2H_6}$ = 0,57.

Media delle due determinazioni: 0,575.

$$\text{Calcolato per } Al\begin{matrix}\diagup (C_2H_5)_2 \\ \diagdown I\end{matrix} \cdot Al\begin{matrix}\diagup (C_2H_5) \\ \diagdown I_2\end{matrix} = 0,60$$

Ioduro di alluminio propile.

Gr. 2 di alluminio (1 atomo) sono stati messi a reagire con gr. 20 di ioduro di propile (poco più di 1 ½ mol.) in bevutina munita di refrigerante e imbuto a rubinetto. Si è aggiunto sin da principio un cc. di etere anidro, si è riscaldato a fiamma diretta. Dopo mezz'ora circa di vivace ebullizione, si è iniziata la reazione, ho sospeso di riscaldare ed ho aggiunto lentamente etere, così la reazione ha continuato spontaneamente. Ho completato in ultimo l'operazione riprendendo l'ebullizione per 6-7 ore, finchè l'alluminio è passato completamente in soluzione.

Il prodotto della reazione è come per l'ioduro di alluminio etile un liquido di colore bruno scuro, che fuma fortemente all'aria e l'acqua decompone violentemente con sviluppo di propano.

Ioduro di alluminio isoamile.

Sono stati messi al solito in bevutina munita di refrigerante ed imbuto a rubinetto gr. 2 di alluminio in granelli e gr. 22 di ioduro di isoamile.

Dopo un quarto d'ora di vivace ebollizione a fiamma diretta s'inizia una vivacissima reazione che è stata condotta a termine come nei casi precedenti. Il prodotto della reazione è un liquido di color bruno scuro che dopo raffreddamento a 0° ha separato dei cristalli che lavati con poco etere assoluto sono incolori, ma che basta l'esposizione all'aria per pochi secondi, che con l'umidità sfioriscono rapidamente, si gonfiano svolgendo pentano e lasciando un residuo di ioduro e idrato di alluminio.

Questo è l'unico caso in cui sono riuscito ad ottenere un prodotto cristallizzato.

Bromuro di alluminio octano.

Gr. 2 di alluminio sono stati messi a reagire con gr. 22 di bromuro di octano normale. La reazione è stata iniziata e condotta a termine in assenza di etere, non essendosene sperimentato il bisogno. Bastano cinque minuti di ebollizione perchè si inizi ed in capo a due ore di blando riscaldamento è completa.

Il prodotto della reazione è una massa vischiosa, solubile in etere con considerevole sviluppo di calore, sufficiente a portare la massa all'ebollizione. Con acqua, si decompone formando octano.

Ioduro di alluminio fenile.

Gr. 2 di alluminio sono stati messi in un palloncino munito di refrigerante e imbuto a rubinetto, con gr. 24 di iodobenzene e poche goccie di etere. Si fa bollire a fiamma diretta vivacemente. Sono necessarie almeno tre ore prima che la reazione si inizi e ogni tanto è opportuno riaggiungere l'etere.

La reazione si compie con minore violenza che nei casi precedenti e bisogna continuare a scaldare per almeno 10 ore, aggiungendo spesso un centimetro cubico di etere (in totale cc 25).

Il prodotto della reazione è ora un liquido molto denso, che fuma all'aria, e dall'acqua è decomposto quasi con esplosione con formazione di benzolo.

Da gr. 24 di iodobenzene si sono ottenuti gr. 7 di benzolo ([8]).

Roma - Istituto Chimico della R. Università. Novembre 1924.

([8]) Nel *Comptes Rendus* dell'agosto scorso (179-79) è stata pubblicata una memoria sullo stesso argomento da Grignard e Ienkings. Io ho avuto occasione di leggerla dopo avere scritto la presente e le successive due note, che quindi pubblico inalterata, anche perchè i lavori, come ho già detto, sono stati completati da oltre un anno. I risultati del resto dei due scienziati francesi, sono uguali ai miei, malgrado la differenza di procedimento.

LEONE P. — Sui composti organometallici dell'alluminio. - (II. Azione dei chetoni e dei cloruri dei radicali acidi).

L'utilità che i composti metallorganici presentano nella sintesi organica risiede principalmente nella loro instabilità, per cui in una reazione il radicale staccandosi dal metallo e legandosi al punto più debole del corpo col quale è messo a reagire dà luogo, dopo saponificazione, alla formazione di nuovi corpi con nuove funzioni.

È stato dimostrato da Zeltner ([1]) che la instabilità dei composti organometallici cresce col diminuire dei peso atomico del metallo, e questo è forse il motivo per cui le combinazioni del maghesio (p. a. 24, 3) sono capaci di tutte le innumerevoli reazioni di cui non lo sono i corrispondenti composti dello zinco (p. a. 65, 3).

Ora poichè l'alluminio, come ho già dimostrato da combinazioni metallorganiche con facilità paragonabile a quella dello zinco e del magnesio e poichè possiede un peso atomico (27) così vicino a quello di quest'ultimo elemento, mi è sembrato non del tutto privo di interesse studiare il comportamento delle sue combinazioni su qualche funzione organica.

Azione dei chetoni.

(In collaborazione con A. Bralcovic).

Diamo nel presente lavoro comunicazione delle esperienze eseguite su qualche chetone, verso cui tutti i composti organoalluminici agiscono semplicemente da energici agenti di condensazione sottraendo acqua, al chetone e mettendo in libertà l'idrocarburo corrispondente al radicale alchilico legato al metallo.

I chetoni vengono trasformati in chetoni non saturi o addirittura in idrocarburi benzenici. È cosi che dall'acetone abbiamo ottenuto ossido di mesitile e dall'acetofenone trifenilbenzina.

([1]) J. Prakt. Chem. 77, 394.

PARTE SPERIMENTALE.

Ioduro di alluminio etile e acetone.

In un pallone della capacità di mezzo litro abbiamo messo gr. 40 di ioduro di alluminio etile (ottenuti con gr. 4 di alluminio e 36 di ioduro di etile) sciolti in circa 200 cc. di etere anidro.

Il pallone è munito di refrigerante a ricadere e di imbuto a rubinetto, da questo abbiamo fatto cadere a piccolissime porzioni gr. 30 di acetone puro ed anidro diluito in cc. 100 di etere. Ogni porzione di acetone venendo a contatto col composto organometallico, produce un leggero riscaldamento accompagnato da energico sviluppo gassoso, mentre nel pallone va formandosi un abbondante precipitato rosso mattone aderente alle pareti. Le ultime porzioni di acetone reagiscono molto lentamente e bisogna scaldare a b. m. circa un'ora finchè si nota sviluppo gassoso. La sostanza entro il pallone ha preso un aspetto solido mammellonare, di colore rosso bruno con soli pochi cc. di liquido. Il gas svolto è etano. Nel pallone abbiamo aggiunto acido cloridrico diluito per sciogliere la massa solida formatasi. Si formano due strati, da cui separato quello etereo, si torna a spostare con nuovo etere. Eliminato questo a b. m. rimane un residuo (gr. 30) che lavato con soluzione di carbonato sodico contiene ancora tracce di alogeno, che non ci è riuscito di eliminare nè con soluzioni alcaline, nè con argento molecolare o mercurio metallico, mentre viene alterato dalla potassa alcoolica.

Seccato su $CaCl_2$ è stato distillato frazionatamente. Sono state separate tre frazioni.

Fra 90° - 125° gr. 2; 125° - 150° gr. 15; 150° - 190° gr. 4. É rimasto nel pallone un leggero residuo denso rosso-bruno scuro.

La frazione 125° - 150° ridistillata ci ha fornito gr. 10 di olio a 129° - 135° che è stata analizzata.

Gr. 0,2433 di sostanza diedero gr. 0,5530 di CO_2 e gr. 0,2210 di H_2O da cui:

		C	H
	trov. %:	C 73,2;	H 10,33
per ossido di mesitile calc.	:	73,5;	10,20

Ioduro di alluminio isoamile ed acetone.

Sono stati messi a reagire gr. 24 di ioduro di alluminio isoamile (ottenuto con gr. 2 di alluminio e gr. 22 di ioduro di isoamile) sciolti in 200 cc. di etere.

Si è fatto cadere a piccolissime porzioni gr. 15 di acetone sciolto in 100 cc. di etere anidro. Ogni aggiunta di acetone provoca una vivace reazione accompagnata da sviluppo di pentano che va lentamente smorzandosi, finchè le ultime porzioni non reagiscono più. Si completa la reazione con un ora di riscaldamento fino a che cessa lo sviluppo del gas.

Entro il pallone si à formato come nel caso precedente una massa soiida marmellonanare rosso bruna.

Si è aggiunta KOH non molta diluita per portare in soluzione l'alluminio come alluminato, e separato lo strato etereo.

Eliminato l'etere sono rimasti gr. 8 di olio, che seccato su $CaCl_2$ è stato distillato frazionatamente; gr. 5 sono passati fra 120°-150° e gr. 1 fra 150° - 190°. La frazione 120° - 150° è stata ridistillata e la maggior parte che passa a 129° - 132°, è stata analizzata.

Gr. 0,2286 diedero gr. 0,6150 di CO_2 e gr. 0,2150 di H_2O da cui

trov. %:	C 73,37;	H 10,45
per ossido di mesitile calc.	:	73,5;	10,2

IODURO DI ALLUMINIO ETILE ED ACETOFENONE.

Gr. 10 di ioduro di alluminio etile (ottenuti da gr. 1 di alluminio e gr. 9 di ioduro di etile) sciolti in 100 cc. di etere anidro sono messi a reagire nel solito pallone munito di refrigerante e di imbuto a rubinetto con gr. 15 di acetofenone sciolto in cc. 100 di etere.

La soluzione di acetofenone è stata introdotta a piccole porzioni. Ogni aggiunta è accompagnata da energico sviluppo gassoso (etano) mentre nel pallone va separandosi una massa solida. Le ultime porzioni di acetofenone non reagiscono più. La reazione è stata completata con un'ora di ebollizione. Si è trattato con acido cloridrico, separato lo strato etereo ed eliminato l'etere è rimasta una massa solida, rosso scura che si è cristallizzata dall'etere di petrolio e dall'alcool. Fonde a 173° - 174° (trifenilbenzina a 175°).

Gr. 0,1923 di sostanza diedero gr. 0,6621 di CO_2 e gr. 0,1021 di H_2O da cui:

trov. %:	C 93,9;	H 5,9
per trifenilbenzina calc.	:	94,1;	5,8

Azione dei cloruri dei radicali acidi.

I composti metallorganici in genere reagiscono con i cloruri dei radicali acidi formando chetoni ed alcooli terziari, e cioè: una prima molecola di composto organometallico dà luogo ad un chetone, mentre una seconda reagendo sullo stesso chetone lo trasforma in alcool terziario.

Non sempre è possibile fermarsi al primo prodotto di reazione, del quale in qualche caso non se ne è potuta constatare la presenza, e ciò indipendentemente dal rapporto delle sostanze reagenti.

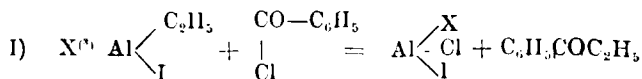
È evidente però la unicità di indirizzo in tale comportamento dei cloruri acidi con gli organo composti; unicità di indirizzo seguita anche, come dimostrerò, dagli organo alluminici, solo che, senza dubbio per un'azione specifica esercitata dagli alogenuri di alluminio, il prodotto finale di reazione è differente.

Riferisco nella presente nota i risultati ottenuti facendo agire lo ioduro di alluminio etile, sul cloruro di benzoile, riservandomi di portare in seguito con altri esempi, maggiore luce sull'argomento.

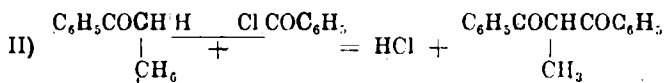
Dall'azione del cloruro di benzoile in soluzione eterea sull'ioduro di alluminio etile io ho ottenuto piccolissime qnantità di propiofenone, e quantità rilevanti di un dichetone: L'α-α di-benzoiletano, già ottenuto da Abel [1] e da Marshall [2] riconosciuto dal derivato pirazolico cui da luogo con idrazina.

La reazione è accompagnata da sviluppo di etano probabilmente dovuto alla decomposizione di un poco di ioduro di alluminio etile per opera dell'acido cloridrico che si forma durante la reazione di condensazione.

Si può facilmente pensare che in un primo tempo la reazione procede secondo l'indirizzo comune agli organometallici e cioè:

$$\text{I)}\quad X^{(3)}\,Al\begin{cases} C_2H_5 \\ I \end{cases} + \begin{matrix} CO-C_6H_5 \\ | \\ Cl \end{matrix} = Al\begin{cases} X \\ Cl \\ I \end{cases} + C_6H_5COC_2H_5$$

(1) Soc. **79**, 1901, 931. (2) Soc. **107**, 1915, 518. (3) Indico con X la terza valenza dall'alluminio saturata in alcune molecole del residuo « C_2H_5 » in altre dell'alogeno, poichè come ho già dimostrato precendentemente tali composti organo alluminici hanno la costituzione $AlR_2I,AlRI_2$. Io ho trascurato per semplicità nell'equazione I tale terza valenza, non influendo la sua esistenza sulla natura della reazione.

In nn secondo tempo, una seconda molecola di cloruro di benzoile, reagirebbe per opera dei sali alluminici presenti, col propiofenone formatosi secondo lo schema:

$$\text{II)} \quad \begin{matrix} C_6H_5COCH\,H \\ | \\ CH_6 \end{matrix} + Cl\,COC_6H_5 = HCl + \begin{matrix} C_6H_5COCHCOC_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Tale interpretazione spiegherebbe anche l'esistenza di piccole quantità di propiofenone e lo svolgimento di etano dovuto alla decomposizione del ioduro di alluminio etile per opera di parte dell'acido cloridrico liberatosi nella II.

É interessante notare che sia che si adoperi un difetto che un eccesso di cloruro acido, la reazione non si ferma al propiofenone nè va avanti al tribenzoiletano.

In ogni modo sulla attendibilità di tale interpretazione e specialmente su ciò che riguarda la II, tornerò in seguito, avendo delle esperienze in corso che mi auguro metteranno luce sull'argomento.

PARTE SPERIMENTALE.

Grammi 38 (1 mol.) di ioduro di alluminio etile (ottenuti da gr. 4 di alluminio in granuli e gr. 34 di ioduro di etile) diluiti con pochissimo etere, sono stati introdotti in palloncino con refrigerante e tubo a $CaCl_2$ e munito di imbuto a rubinetto. Si è fatto gocciolare gr. 32 (1 $^1/_2$ molec.) di cloruro di benzoile. Si manifesta subito una vivace reazione accompagnata da sviluppo di etano, ogni aggiunta è seguita da un leggero riscaldamento a b. m. che completa la reazione stessa. Introdotto tutto il cloruro di benzoile si ha un liquido di colore bruno scuro, si distilla il poco etere, si decompone con acqua, e si distilla in corrente di vapore.

Si ha un olio (gr. 12), che lavato con soluzione diluita di Na_2CO_3 e seccato su $CaCl_2$ si distilla frazionatamente

La maggior parte (gr. 8) passa a 75° a 80° ed è facilmente riconoscibile per ioduro di etile che non si è combinato all'alluminio, il resto distilla fra 200° - 210° e fornisce un semicarbazone p. f. 173° (p. f. propiofenone semicarbazone 173° - 175°).

Il residuo rimasto nel pallone trattato con HCl per sciogliere bene i sali alluminici si fa bollire e filtra a caldo.

Il filtrato nel raffreddarsi abbandona squamette bianche abbondantissime di acido benzoico (p. f. 121°).

La parte insolubile in acqua ed acido cloridrico, si scioglie in etere di petrolio, si fa bollire a lungo con carbone animale, e lasciato cristallizzare abbandona aghetti incolori, solubili in etere di petrolio, alcool, acetone, fonde a 84° (p. f. α.α. di benzoiletano 82° - 84°).

Gr. 0,1886 diedero gr. 0,5596 di CO_2 e gr. 0,1028 di H_2O da cui:

trov. %: C 80,9 ; H 6,05.

per $C_{16}H_{14}O_2$ calc. : 80,7 ; 5,9.

Ossidato con miscuglio cromico da acido benzoico, messo a reagire con idrazina secondo le indicazioni di Abel [4] dà il 3,5-di-fenil-4-metilpirazolo (p. f. 223°).

Roma. — Istituto Chimico R. Università. Novembre 1924.

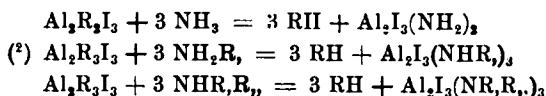
LEONE P. — Sui composti organometallici dell'alluminio. - (III. Azione dell'ammoniaca e delle ammine).

I composti organometallici dell'alluminio reagiscono con l'ammoniaca e con le ammine in modo simile ai corrispondenti composti del magnesio [1]. E cioè l'ammoniaca e le ammine primarie e secondarie, liberano l'idrocarburo, mentre l'azoto si attacca direttamente al metallo.

Le reazioni sarebbero rispettivamente:

$$Al_2R_3I_3 + 3\,NH_3 = 3\,RH + Al_2I_3(NH_2)_3$$

[2] $$Al_2R_3I_3 + 3\,NH_2R_{,} = 3\,RH + Al_2I_3(NHR_{,})_3$$

$$Al_2R_3I_3 + 3\,NHR_{,}R_{,,} = 3\,RH + Al_2I_3(NR_{,}R_{,,})_3$$

La reazione ha luogo facilmente e con sviluppo di calore per l'ammoniaca e le ammine primario e secondarie alifatiche, con le ammine

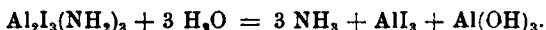
(4) Loco citato.

(1) Compt. Rend. 136, 1728. (2) Per semplicità indico con $Al_2R_3I_3$ il miscuglio AlR_2I, $AlRI_2$ corrispondente come ho dimostrato alla composizione delle combinazioni organoalluminiche.

aromatiche stenta molto; infatti con anilina è incompletà e con alchilaniline non avviene affatto.

Le ammine terziarie non contenendo idrogeno sostituibile non reagiscono. I corpi che si ottengono hanno un aspetto polveroso, essi sono costituiti da minutissimi cristalli bianchi, si alterano facilmente all'aria umida e con acqua si decompongono liberando l'ammoniaca o l'ammina che contengono, e lasciando un residuo di alogenuro e idrato di alluminio.

La decomposizione che il composto con ammoniaca subisce per azione dell'acqua, può essere indicata dallo schema:

$$Al_2I_3(NH_2)_3 + 3\ H_2O = 3\ NH_3 + AlI_3 + Al(OH)_3.$$

Secondo che la reazione si fa avvenire in ambiente di etere o di benzolo, i corpi che si ottengono contengono mezza molecola di etere o benzolo che non è possibile eliminare, col riscaldamento, neanche a 130°, temperatura a cui cominciano a decomporsi con sviluppo di alogeno. Probabilmente si tratta di etere o di benzolo di cristallizzazione.

Anche Meunier ([3]) nei composti corrispondenti del magnesio non è riuscito ad eliminare l'etere adoperato como solvente.

PARTE SPERIMENTALE.

Ammoniaca e ioduro di alluminio etile.

In una bevutina munita di tappo a due fori in comunicazione uno con una bomba ad ammoniaca, l'altro con un gasometro ho introdotto la soluzione eterea diluita di ioduro di alluminio etile. Ho fatto gorgogliare in essa ammoniaca ben seccata attraverso una serie di tubi a calce. Ha luogo subito uno sviluppo di calore sufficiente a portare l'etere all'ebollizione per cui è necessario un raffreddamento esterno.

L'ammoniaca viene integralmente assorbita, contemporaneamente si svolge etano, e dalla soluzione dopo pochi minuti comincia a separarsi una polvere bianca voluminosa leggerissima e se il composto organometallico non era sufficientemente diluito con etere non tarda a formarsi una pappa densa, capace di ostruire il tubo adduttore di ammoniaca, Il prodotto della reazione è stato filtrato rapidamente alla

([3]) Loco citato.

pompa, lavato due volte con etere anidro, e tenuto in essiccatore nel vuoto su acido solforico e paraffina finchè una cartina di tornasole rossa, sospesa ad una bacchettina di vetro entro l'essiccatore, rimaneva inalterata dopo 24 ore.

Esaminata rapidamente al microscopio lascia apparire dei minutissimi cristalli bianchi. È pochissimo solubile nell'etere e nel benzolo, all'aria si altera, l'acqua lo decompone rapidamente con svolgimento di calore di ammoniaca e formazione di idrato e ioduro di alluminio.

L'azoto è stato determinato decomponendo la sostanza con KOH diluito e raccogliendo l'NH_3 svoltosi su H_2SO_4 $N/_{10}$, lo iodio e l'alluminio per pesata.

Gr. 0,5542 di sostanza diedero gr. 0,5202 di NH_3, gr. 0,1010 di Al_2O_3 e 0,6962 AgI da cui:

trov. %: N 7,73; I 67,91; Al 9,67

per $Al_2(NH_2)_3I_3 - (C_2H_5)_2O$ calc. : 7,54; 68,35; 9,73

I risultati dell'analisi si mantengono inalterati dopo seccate le sostanze a 125° in bevutina chiusa con tappo attraversato da tubo e $CaCl_2$; a 130°, la sostanza si decompone svolgendo debolmente iodio e colorandosi in bruno.

Il composto ottenuto in soluzione benzenica contiene anche egli il benzolo di cristallizzazione ed ha la medesima costituzione.

Ioduro di alluminio propile ed etilammina.

In una bevutina munita di tappo a due fori come nel caso precedente ho introdotto una soluzione eterea diluita di ioduro di alluminio propile in cui ho fatto gorgogliare una corrente di etilammina gassosa pura Merck, preventivamente seccata in tubi a calce. L'etilammina viene interamente assorbita con leggero sviluppo di calore mentre si svolge propano e si forma un precipitato bianco voluminoso. Quando l'assorbimento dell'ammina è cessato, indizio che la reazione è finita, ho filtrato alla pompa, lavato con etere anidro e seccato in essiccatore nel vuoto su acido solforico e paraffina finchè una cartina di tornasole rossa sospesa ad una bacchettina di vetro entro l'essiccatore restava inalterata dopo 24 ore.

La sostanza esaminata al microscopio ha l'aspetto di minutissimi cristalli, si decompone con acqua svolgendo etilammina è inodora, ma basta l'esposizione all'aria che dopo pochi momenti l'umidità la decompone facendo sentire il penetrante odore dell'ammina.

Gr. 0,6548 di sostanza decomposti con acqua diedero gr. 0,1379 di

etilammina determinata volumetricamente distillandola su H_2SO_4 N/10 e gr. 0,7189 di AgI e gr. 0,1058 di Al_2O_3 da cui:

trov. %: N 6,96; Al 8,56; I 68,91

per $Al_2(NHC_2H_5)_3I_3(C_2H_5)_2O$ calc. : 6,55; 8,42; 59,43

Ioduro di alluminio propile e dimetilammina.

Come nel caso precedente ho fatto gorgogliare nella soluzione eterea di alluminio ioduro propile, metilammina Merck gassosa e secca. Si è formato egualmente precipitato microcristallino che ho lavato con etere e seccato su acido solforico e paraffina. Il precipitato è poco solubile in etere e benzolo e dall'acqua è decomposto con formazione di dimetilammina.

Gr. 0,4715 di sostanza diedero gr. 0,1059 di dimetilammina, gr. 0,5074 di AgI e gr. 0,0794 di Al_2O_3 da cui:

trov. %: N 6,99; Al 8,92; I 58,21

per $Al_2[N(CH_3)_2]_3I_3 - (C_2H_5)_2O$ calc. : 6,55; 8,42; 59,43

Ioduro di alluminio etile e anilina.

In un pallone munito di refrigerante a ricadere e di imbuto a rubinetto, ho introdotto una soluzione eterea di ioduro di alluminio etile ed ho fatto cadere goccia a goccia una soluzione eterea di anilina, A freddo non ha luogo alcuna reazione, riscaldando all'ebullizione. si svolge poco etano e si forma un leggero precipitato bianco cristallino. La reazione non ha luogo completamente e scaldando a lungo cessa lo sviluppo di idrocarburo, mentre nel pallone sono ancora senza reagire composto organometallico e l'anilina.

Ho filtrato alla pompa e lavato con etere due volte. Il filtrato contiene la maggior parte dell'ioduro di alluminio etile e dell'anilina. Il precipitato è stato seccato su acido solforico e paraffina in essiccatore nel vuoto. Ha un aspetto di cristalli piccoli, non visibile ad occhio nudo. Si decompone con acqua liberando anilina. Si scioglie in etere e benzolo.

Gr. 0,4925 di sostanza diedero gr. 0,0646 di Al_2O_3 e gr. 0,4320 di AgI da cui:

trov. %: Al 6,65; I 47,41

per $Al_2I_3(C_6H_5NH)_3(C_2H_5)_2O$ calc. : 6,87; 48,53

Messi a reagire in modo, identico al precedente, ioduro di alluminio etile ed etilanilina, non ha luogo alcuna reazione nè si forma alcun precipitato neanche all'ebullizione. Evidentemente il gruppo arilieo esercita un'influenza negativa alla mobilità degli atomi di idrogeno del residuo dell'ammoniaca.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università. Novembre 1924,

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 58, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

		C	H	N
	trov. %:	**71.42**	**4,77**	**20.00;**
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	**:**	**71.20**	**4.85**	**20.24.**

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst	– The Analyst.
Ann.	– Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	– Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	– Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	– Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	– Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	– Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	– Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	– Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	– Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	– Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	– Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	– Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	– Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	– Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	– Buletinul societătei de chimie din Romania.
Chem. News	– Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	– Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	– Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	– Chimie & Industrie.
Compt. rend.	– Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z.	– Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	– Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	– Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	– Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	– Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	– Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	– Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	– Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	– Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	– Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	– Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	– Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	– Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	– Moniteur scientifique.
Pharm. Post	– Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	– Pharmaceutische Zeitung.
Radium	– Radium.
Rec. trav. chim.	– Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	– Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	– Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	– Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	– Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem.	– Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	– Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	– Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LV. MAGGIO 1925 Fasc. V.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Bonino G. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - (X). (23-V 925).

Di Capua C. — Le durezze delle leghe ternarie di piombo, bismuto, cadmio. (2-V-925).

Di Capua C. — Le durezze delle leghe ternarie di piombo, bismuto, stagno. (2-V-925).

Giua Michele e Guastalla G. — Azossibenzene e nitroderivati aromatici. - (VII. Sui composti molecolari organici). (4-V-925).

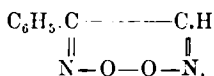
Giua Michele e Reggiani G. — Azocomposti e nitroderivati aromatici. - (VIII. Sui composti molecolari organici). (4-V-925).

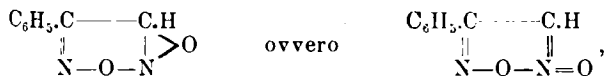
Passerini M. — Sopra gli isonitrili - XIII. Reazioni del fenilisonitrile con pernitroso - mentone. (19-V-925).

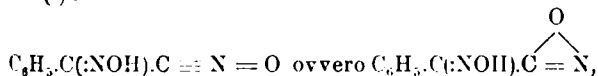
Puxeddu E. — Clorurazione dei polimeri tetrametilenici. (1-V-925).

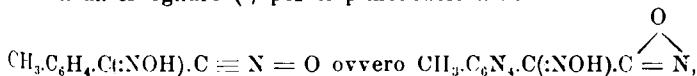
PONZIO G. — Ricerche sulle diossime (XXIV) (*).

È noto che il composto $C_6H_5(C_2N_2O_2)H$ considerato da Scholl ([1]) come perossido della fenilgliossima:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{———} & C.H \\ \| & & \| \\ N-O & - & O-N, \end{array}$$

da Wieland e Semper ([2]) come fenilfurossano:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.H \\ \| & & | \\ N-O & - & N \end{array}\!\!>O \quad \text{ovvero} \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.H \\ \| & & \| \\ N-O & - & N=O \end{array},$$

ed al quale ho attribuito la struttura di ossido dell'ossima del cianuro di benzoile ([3]):

$$C_6H_5.C(:NOH).C \equiv N = O \text{ ovvero } C_6H_5.C(:NOH).\overset{O}{C = N},$$

confermata da Avogadro ([4]) per il p-metilderivato:

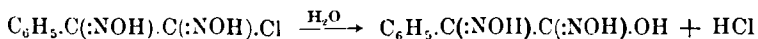
$$CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C \equiv N = O \text{ ovvero } CH_3.C_6N_4.C(:NOH).\overset{O}{C = N},$$

manifesta proprietà additive verso l'ammoniaca e l'anilina ed è da queste rispettivamente trasformato in fenilaminogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ ed in fenilaminofenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ ([5]).

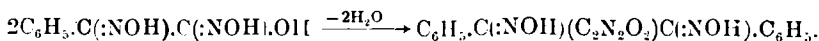
D'altra parte, avendo io posteriormente dimostrato che i composti risultanti dall'addizione di ammoniaca o di anilina al nitrilossido sono

(*) Su questa Nota, e su altre due che seguiranno, ho già fatto una comunicazione preliminare dal titolo *Idrossigliossime* alla R. Accademia delle Scienze di Torino nell'adunanza del 29 giugno 1924. ([1]) Ber., 23, 3503 (1890). ([2]) Ann., 358, 57 (1907). ([3]) Nota XI e XII, questa Gazzetta, 53, 379 e 507 (1923). ([4]) Nota XVIII, questa Gazzetta, 53, 824 (1923). ([5]) *Wieland* e *Semper*, loc. cit., e Note VI e VIII, questa Gazzetta, 53, 25 e 305.

rispettivamente le forme α [6] della fenilamino- e della fenilaminofenilgliossima [7], era logico supporre che qualora l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile fosse stato capace di addizionare una molecola di acqua $C_6H_5.C(:NOH).CNO \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ avrebbe dovuto dare origine alla forma α della fenilidrossigliossima. Ma tale proprietà è da escludersi, perchè mentre il nitrilossido addiziona, *direttamente e quantitativamente,* alla temperatura ordinaria, l'anilina in soluzione acquosa [8], e, come esporrò più tardi, anche la fenilidrazina in soluzione eterea diluita, esso è stabile, se puro, verso l'acqua.

Sta però il fatto che esiste il cosidetto acido isonitrosomalonidrosamico COOH.C(:NOH).C(:NOH).OH il quale, secondo Wieland, Semper e Gmelin [9] risulterebbe per addizione diretta di acqua al perossido dell'acido gliossimcarbonico (od acido furossancarbonico) $COOH(C_2N_2O_2)H$ e poichè io avevo motivo di supporre che questo perossido fosse invece il nitrilossido COOH.C(:NOH).CNO ho, già da due anni, intrapreso lo studio dei rapporti che passano fra esso e l'acido isonitrosomalonidrossamico, e ciò allo scopo di procurarmi i dati sperimentali necessari per risolvere l'analogo problema nel caso dell'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile. Avendo poi detto studio, che faccio in collaborazione col sig. De Paolini, assunta una estensione tale da richiedere un tempo superiore al previsto, ho pensato di ottenere la fenilidrossigliossima indirettamente dalla fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ sostituendo il cloro coll'ossidrile; ma trattando la fenilclorogliossima, sciolta in etere, con soluzione acquosa diluita di carbonato sodico sono arrivato alla diossima del perossido della dibenzoilgliossima [10] $C_6H_5.C(:NOH)(C_2N_2O_2)C(:NOH).C_6H_5$ con una reazione che ho interpretato ammettendo la formazione intermedia di una fenilidrossigliossima labile

$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH + HCl$$

e la successiva eliminazione di due molecole di acqua da due molecole di essa:

$$2C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_5.C(:NOH)(C_2N_2O_2)C(:NOH).C_6H_5.$$

(6) Ricordo che io distinguo col prefisso α le forme delle gliossime isomerizzabili per riscaldamento con acido acetico diluito, o per fusione, in forme stabili, da me chiamate β, le quali fondono a temperatura più elevata e danno sali complessi di nichel insolubili nell'acido acetico diluito. (7) Note VI e VIII, questa Gazzetta, **53**, 25 e 305 (1923). (8) Loc. cit. p. 307. (9) Ann. **367**, 52 (1909). (10) Nota XIV, questa Gazzetta, **53**, 708 (1923).

Ciò non autorizzava tuttavia di escludere a priori l'esistenza di un'altra forma stabile verso l'acido acetico diluito. Ho voluto quindi tentarne la preparazione; e facendo agire sulla fenilclorogliossima, in presenza di quest'ultimo, l'acetato sodico, sono riuscito, col procedimento che descriverò più avanti, ad ottenere una fenilidrossigliossima della quale inizio lo studio in questa Nota.

Tornando ora al comportamento della fenilclorogliossima verso il carbonato sodico soggiungerò che la formazione della diossima del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOH)(C_2N_2O_2)C(:NOH).C_6H_5$ si spiega senza difficoltà, e si poteva anche prevedere, tenendo presente il comportamento dei cosidetti *cloruri di acidi idrossamici* [11] $R.C(:NOH).Cl$ verso i sali di argento degli acidi $R.COOH$. Infatti, secondo Werner e Buss (loc. cit.) per azione del benzoato di argento sul cloruro dell'acido benzidrossammico $C_6H_5.C(:NOH).Cl$ (benzalcloroaldossima) si ottiene mediante la reazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C\,Cl + Ag\,OCOC_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow AgCl + \begin{matrix} C_6H_5.C.O.COC_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

un composto $C_6H_5.C(:NOH).OCOC_6H_5$ da essi chiamato *acido dibenzidrossimico*, il quale, come più tardi dimostrarono Werner e Skiba [12] subisce lentamente una decomposizione spontanea in perossido della difenilgliossima (benzildiossimperossido) [13] $C_6H_5.(C_2N_2O_2)C_6H_5$ ed in acido benzoico:

$$\begin{matrix} 2C_6H_5.C - OCOC_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C\text{———}C.C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-O-O-N \end{matrix} + 2C_6H_5COOH$$

[11] Il nome di cloruri di acidi idrossammici, che è stato dato da *Werner* e *Buss*, Ber., **27**, 2193 (1894), alle cloroaldossime $R.C(:NOH).Cl$ è improprio, poichè questi composti, i quali si ottengono dalle aldeidi per azione del cloro e dagli acidi nitrolici per azione dell'acido cloridrico (*e non dagli acidi idrossamici*) sono stabili verso l'acqua, e, se puri, sono inodori e privi di quelle proprietà irritanti che furono riscontrate nei prodotti greggi. [12] Ber., **32**, 1654 (1889). [13] Pur usando, per semplicità, questa denominazione e la struttura corrispondente avverto che una serie sistematica di ricerche intraprese da alcuni anni, e non ancora ultimate, mi hanno portato a considerare i cosidetti perossidi delle gliossime $R(C_2N_2O_2)R_1$ sotto un altro punto di vista.

Inoltre, studiando il comportamento dei cloruri di altri acidi idrossamici R.C(:NOH).Cl verso i sali d'argento di altri acidi R_1.COOH, gli stessi Autori riconobbero che la reazione non conduce sempre ai corrispondenti *acidi dibenzidrossimici* R.C(:NOH).OCOR_1; e che sulla possibilità di esistenza e sulla stabilità di questi composti influisce molto la natura del radicale R— e del residuo acido R_1.COO—, di modo che in alcuni casi non se ne ottiene traccia, risultando invece esclusivamente i loro prodotti di decomposizione, cioè i perossidi delle gliossime corrispondenti.

E poichè, come riferirò nella parte sperimentale, facendo agire il benzoato di argento sulla fenilclorogliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl ho ottenuto la diossima del perossido della dibenzoilgliossima C_6H_5.C(:NOH)($C_2N_2O_2$)C(:NOH).C_6H_5, la cui formazione, in base a quanto sopra ho esposto, si deve attribuire alla decomposizione spontanea del benzoilderivato C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OCOC_6H_5 risultante in un primo tempo C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl + Ag OCOC_6H_5 $\longrightarrow$ AgCl + C_6H_5 . C(: NOH). C(:NOH) . OCOC_6H_5 e 2C_6H_5 . C(:NOH) . C(:NOH) . OCOC_6H_5 $\longrightarrow$ 2C_6H_5. COOH + C_6H_5 C(:NOH)($C_2N_2O_2$)C(:NOH).C_6H_5, mi pare si debba per anologia concludere che facendo agire il carbonato sodico sulla stessa fenilclorogliossima si formi dapprima la fenilidrossigliossima C_6H_5. C(:NOH).C(:NOH).Cl + H_2O $\rightarrow$ C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH + HCl dalla cui decomposizione spontanea si origina poi la diossima del perossido della dibenzoilgliossima 2C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH $\rightarrow$ 2H_2O + C_6H_5. C(:NOH)($C_2N_2O_2$)C(:NOH).C_6H_5.

Ora, siccome il cloruro dell'acido benzidrossamico C_6H_5.(:NOH).Cl, il quale secondo Werner e Buss (loc. cit.) è trasformato dal carbonato sodico in perossido della difenilgliossima C_6H_5($C_2N_2O_2$)C_6H_5 può fornire direttamente, e lo dimostrerò più avanti, l'acido benzidrossamico C_6H_5. C(:NOH) OH se trattato con acetato sodico in presenza di acido acetico diluito, ritengo si possa ammettere che ai clorocomposti R.C(:NOH).Cl ed R . C(: NOH) . C(: NOH) . Cl non corrispondono gli idrossicomposti R·C(:NOH).OH ed R.C(:NOH).C(:NOX).OH conosciuti allo stato libero, bensì corrispondono forme instabili le quali si condensano spontaneamente per eliminazione di acqua nei perossidi delle gliossime R($C_2N_2O_2$)R e nelle diossime dei perossidi delle diacilgliossime R.C(:NOH)($C_2N_2O_2$) C(:NOH)R.

In modo analogo a quanto ho detto sopra si deve interpretare il comportamento del cloroisonitrosoacetofenone C_6H_5.CO.C(:NOH).Cl verso il carbonato sodico: anche in questo caso si origina in un primo tempo una forma labile, incapace di esistere allo stato libero, dell'acido ben-

zoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ da due molecole del quale, per eliminazione di due molecole di acqua, risulta poi il perossido della dibenzoilgliossima [14] $C_6H_5.CO.C(:NOH).Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5.CO.C(:NOH).OH + HCl$ e $2C_6H_5.CO.C(:NOH).OH \rightarrow 2H_2O + C_6H_5\,CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$.

I risultati delle mie esperienze, le quali provano che l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CNO$ non è capace di addizionare direttamente una molecola di acqua e di trasformarsi in fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$, sono in perfetto accordo col fatto già noto che il benzonitrilossido $C_6H_5.CNO$ non manifesta proprietà additive verso l'acqua e non è da questa trasformato in acido benzidrossamico $C_6H_5.C(:NOH).OH$. D'altra parte dalla fenilidrossigliossima stabile non si può ottenere l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile ed è noto che l'acido benzidrossamico non è disidratabile in benzonitrilossido [15]; per conseguenza si deve anche escludere che i nitrilossidi $R.CNO$ e gli ossidi dei nitrili degli α-ossiminoacidi $R.C(:NOH).CNO$ siano da considerarsi come le anidridi interne degli idrossicomposti $R.C(:NOH).OH$ ed $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$ stabili.

Riserbandomi di tornare più tardi sull'argomento credo opportuno di esporre ancora le seguenti considerazioni a chiarimento di quanto ho pubblicato nelle mie precedenti ricerche.

È noto che molte gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$ esistono in due forme, di cui soltanto quelle che Tschugaeff [16] adottando la teoria dell'isomeria geometrica di Hantzsch e Werner, chiamava *sin* e che io distinguo col prefisso β, sono capaci di dare origine, reagendo coi sali di nichel, a caratteristici *sali complessi* di colore giallo, aranciato, rosso o rosso-bruno, i quali, come più tardi ho dimostrato [17], risultano anche direttamente dal metallo per azione delle stesse gliossime in soluzione acquosa, e derivano da due molecole di gliossima per sostituzione di

(14) La sintesi del perossido della dibenzoilgliossima dal cloroisonitrosoacetofenone, da me effettuata due anni fa, Nota XIV, questa Gazzetta, **53**, 712 (1923), e che poteva allora avere qualche importanza dopo gli insuccessi di altri Autori, fu ripetuta da *Gastaldi*, questa Gazzetta **54**, 587 (1924). Non è però certo il caso di applicare la mia reazione per preparare detto perossido, quando è così semplice ottenerlo direttamente per azione dell'acido nitrico sull'acetofenone: ad ogni modo volendo partire dal cloroisonitrosoacetofenone converrebbe far agire il carbonato sodico e non il benzoato di argento. (15) L'acido benzidrossamico può bensì essere trasformato in cianato (isocianato) di fenile [Marquis. C. R., **143**, 1163 (906)] il che non è la stessa cosa. (16) Z. an. chem., **46**, 144 (1905); Ber., **41**, 1678 (1908); chem. soc., **105**, 2187 (1914). (17) Nota I, questa Gazzetta, **51**, II, 213 (1921).

due atomi di idrogeno ossimico con un atomo di nichel bivalente. Gli acidi idrossamici R.C(:NOH).OH ovvero R.CO.NHOH esistono invece in una forma sola e possono dare coi sali ramici dei *precipitati verdi*, di composizione variabile e di costituzione non ben chiarita, e col cloruro ferrico una intensa colorazione rossa. Però tali proprietà non sono caratteristiche dei suddetti acidi: infatti la prima è comune per es. alla α-metilbenzoilgliossima ([18]) CH_3.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5, alla fenilclorogliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl di cui dirò più avanti, alla benzoinossima ([19]) C_6H_5.CHOH.C(:NOH).C_6H_5, all'isonitrosoacetilacetone ([20]) CH_3.CO.C(:NOH).CO.CH_3 ecc.; mentre la seconda è comune agli acidi gliossimcarbonici ([21]) COOH.C(:NOH).C(:NOH).H, alle idrazidoossime ([22]) R.C(:NOH).NH.NH_2 ecc.

Ora, poichè il composto C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl dà col nichel un sale complesso del tipo sopra accennato, esso si deve considerare come la forma β- della fenilclorogliossima; e siccome il composto C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH di cui mi occupo in questa Nota si comporta, verso i sali di nichel, ed in condizioni di esperienza che esporrò a suo tempo, in modo analogo alle β-gliossime, il nome di acido ossiminobenzoilformidrossamico datogli da Wieland e Semper (loc. cit.) in un'epoca anteriore ai classici lavori di Tschugaeff, dev'essere abbandonato e sostituito con quello di fenilidrossigliossima.

Accennerò in ultimo al fatto che il *reattivo* da me impiegato per ottenere la fenilidrossigliossima dalla fenilclorogliossima e l'acido benzidrossamico dal cloruro di quest'ultimo, e che consiste in una soluzione al 40 % di acetato sodico cristallizzato nell'acido acetico al 50 % (soluzione la quale si può anche preparare sciogliendo gr. 12,5 di idrossido di sodio in 100 cc. di una miscela di volumi uguali di acido acetico glaciale e di acqua) offre il vantaggio di permettere la sostituzione *diretta* del cloro coll'ossidrile in molti composti contenenti il gruppo: —C=(:NOH)Cl ([23]). Tuttavia per la preparazione delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH, ove R può anche essere H, conviene di più

([18]) Nota III, questa Gazzetta, **52**, II, 145 (1922). ([19]) Ber., **56**, 2083 (1923). ([20]) Questa Gazzetta, **52**, I, 285 (1922). ([21]) *Söderbaum*, Ber., **25**, 904 (1892). ([22]) *Wieland*, Ber., **42**, 4199 (1909). ([23]) La sostituzione *indiretta* si eseguisce invece con un procedimento già noto, cioè riscaldando il cloroderivato con acetato sodico o potassico anidri o con acetato di argento in presenza di acido acetico glaciale: si ottengono in tal modo dapprima gli acetilderivati degli idrossicomposti che si devono poi assoggettare all'idrolisi.

seguire un metodo di applicazione generale il quale consiste nell'azione dell'idrossilamina sugli esteri degli α-ossiminoacidi $R.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ e che esporrò in una prossima Nota.

Fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$. — A quanto ho già riferito nella Nota VI ([24]) sulle proprietà di questo composto devo aggiungere che, disponendone di discreta quantità, conviene cristallizzarlo dall'etere ed allora si ha in prismetti duri, compatti, il cui punto di fusione, o meglio di decomposizione, può salire talora fino a 198° ([25]).

Ho poi trovato che il suo sale di nichel $(C_8H_6O_2N_2Cl)_2Ni$ si prepara molto facilmente agitando la soluzione eterea della gliossima con soluzione acquosa al 20 % di acetato di nichel, per il che dallo strato etereo, il quale si colora rapidamente prima in giallo e poi in rosso, si separa dopo qualche tempo purissimo in cristallini rosso-aranciati. Questo procedimento, che credo nuovo e che ho già riconosciuto essere applicabile ad altre gliossime, fa riscontro con quello esposto nella Nota I ([26]) e che consiste nella azione del nichel metallico sulla soluzione acquosa delle gliossime.

Trattando la soluzione acquoso-alcoolica di fenilclorogliossima con soluzione acquosa di acetato ramico si ottiene un precipitato amorfo verde, la cui composizione non corrisponde ad una formola semplice, e dal quale per azione degli acidi si ha nuovamente la gliossima inalterata.

Diossima del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOH)(C_2N_2O_2)C(:NOH).C_6H_5$. — Per avere un buon rendimento nella preparazione di questo composto col metodo descritto nella Nota XIV ([27]) conviene

([24]) Questa Gazzetta, 53, 31 (1923). ([25]) La preparazione della fenilclorogliossima dalla fenilgliossima è una reazione che deve essere eseguita con cura speciale, poichè, essendo ambedue i composti quasi insolubili in cloroformio, se non si insiste a sufficenza coll'azione del cloro la maggior parte della fenilgliossima rimane inalterata. Ad ogni modo, per essere sicuri della purezza del prodotto ottenuto basta scioglierlo in etere ed agitare il liquido con soluzione acquosa di acetato di nichel: in assenza di fenilgliossima si forma in seno allo strato etereo il sale di nichel della fenilclorogliossima che si separa dopo un certo tempo in cristalli, mentre il sottostante strato acquoso rimane limpido; in presenza di fenilgliossima si forma subito in seno allo strato acquoso il sale di nichel di questa, la quale è un po' solubile in acqua e sciolta in etere non reagisce coll'acetato di nichel. Con detto saggio mi sono accertato che la fenilclorogliossima ottenuta due anni fa (loc. cit.) e fusibile a 189-190° era perfettamente pura. ([26]) Questa Gazzetta, 51, II, 213 (1921). ([27]) Questa Gazzetta, 53, 711 (1923).

estrarre ripetutamente con etere la soluzione acquosa di carbonato sodico al 5 $^0/_0$ che si fa agire sulla soluzione eterea della fenilclorogliossima, ciò perchè la diossima del perossido è alquanto solubile nel carbonato sodico.

La stessa diossima si può anche ottenere agitando con benzoato di argento la fenilclorogliossima sciolta in etere, svaporando il solvente e cristallizzando il residuo dal cloroformio.

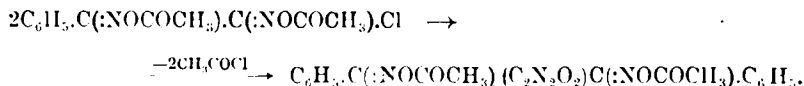
Diacetilderivato della diossima del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.C(:NOCOCH_3)(C_2N_2O_2)C(:NOCOCH_3).C_6H_5$. — Si forma trattando a freddo la diossima con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso e cristallizza dall'alcool in aghetti fusibili a 128° senza decomposizione.

trov. $^0/_0$: N 13,59.
per $C_{20}H_{16}O_6N_4$ calc. : 13,72.

É solubile a freddo in acetone, cloroformio e benzene; poco solubile in etere; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; quasi insolubile a freddo e poco solubile a caldo in ligroina.

Non l'ho descritto nella Nota XIV (loc. cit.) assieme alla diossima del perossido della dibenzoilgliossima perchè avendo riconosciuto che non ridà quest'ultima per idrolisi, la sua struttura non mi pareva sufficentemente dimostrata. L'ho ora preparato in due altri modi i quali confermano la formola su riferita: infatti esso prende origine dal diacetilderivato della fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).Cl$ [28] sia agitandone la soluzione eterea con soluzione acquosa al 5 $^0/_0$ di carbonato sodico, quanto scaldandone la soluzione benzenica con benzoato di argento, per il che nei due casi ha luogo la reazione:

$$2C_6H_5.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).Cl \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-2CH_3COCl} C_6H_5.C(:NOCOCH_3)(C_2N_2O_2)C(:NOCOCH_3).C_6H_5.$$

Svaporando i solventi e cristallizzando il residuo dall'alcool si ottengono prismetti fusibili a 128° con tutte le proprietà del diacetilderivato risultante dall'acetilazione diretta della diossima del perossido della dibenzoilgliossima.

trov. $^0/_0$: N 13,60.
per $C_{20}H_{16}O_6N_4$ calc. : 13,72.

(28) Nota VI, questa Gazzetta, 53, 32, (1923).

Cloruro dell'acido benzidrossamico (benzalcloroaldossima). C_6H_5.C(:NOH).Cl. — Preparato per azione del cloro sulla soluzione cloroformica della benzaldossima distillata nel vuoto e cristallizzato dagli eteri di petrolio (ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo) si presenta in grosse lamine bianche inodore e fusibili a 52°, cioè a temperatura alquanto più elevata di quella riferita da Werner e Buss [29], i quali l'avevano ottenuto per semplice evaporazione del solvente in cui s'era formato. Introducendo gr. 5 di cloruro dell'acido benzidrossamico in una soluzione di gr. 20 di acetato sodico cristallizzato in 50 cc. di acido acetico al 50 %, esso si scioglie immediatamente, poi il liquido si intorbida per diventare limpido in breve tempo, dopo di che la sostituzione del cloro coll'ossidrile è completa. Si neutralizza esattamente con idrossido di sodio, si filtra per eliminare una traccia di sostanza vischiosa, si aggiunge un po' di idrossido di ammonio e quindi cloruro di bario: precipita così il sale $(C_7H_6O_2N)_2Ba$ dal quale per trattamento con acido solforico diluito si mette in libertà l'acido benzidrossamico (gr. 4). Questo, cristallizzato dal benzene, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta in laminette bianche splendenti, fusibili a 129° senza decomposizione.

XXXXVI. - **Fenilidrossigliossima**. C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH. — Gr. 5 di fenilclorogliossima polverizzata si sospendono in una soluzione di gr. 20 di acetato sodico cristallizzato in 50 cc. di acido acetico al 50 %, si addizionano 25 cc. di alcool e si mantiene il tutto a 40-50° fino a che si ottenga un liquido limpido. Allora si diluisce con acqua, si basifica leggermente con idrossido di sodio e si tratta con acetato di nichel al 20 % il quale provoca la separazione di un precipitato rosso mattone costituito da un sale complesso di nichel e di sodio della fenilidrossigliossima. Lo si raccoglie, si lava con poca acqua e si decompone con acido solforico diluito per il che si mette in libertà la *fenilidrossigliossima* C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH la quale cristallizzata dall'etere o dall'alcool si presenta in laminette bianchissime splendenti fusibili a 191° con sviluppo gassoso.

trov. %: C 53,47; H 4,52; N 15,44.
per $C_8H_8O_3N_2$ calc. : 53,33; 4,44; 15,55.

È poco solubile a freddo e discretamente a caldo nell'acqua con reazione acida; poco a caldo e pochissimo a freddo nell'etere; molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool; solubile a freddo in acetone; quasi insolubile in benzene ed in ligroina anche a caldo.

[29] Ber., **27**. 2197 (1894).

La medesima fenilidrossigliossima risulta pure per azione dell'idrossilamina sull'acido benzoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ e sull'α-ossiminofenilacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ dal quale si prepara col procedimento che descriverò in una prossima Nota e che è il più razionale e conveniente di tutti. In qualsiasi modo ottenuta essa ha sempre le identiche proprietà fisiche e chimiche e dà gli identici derivati.

Trattando la sua soluzione acquosa con acetato di nichel si ottiene un precipitato amorfo giallo-rossastro discretamente solubile nell'acqua a freddo (e che perciò non si separa da soluzioni diluite le quali si colorano soltanto in giallo bruno), più solubile nell'acqua bollente e nella soluzione di acetato di nichel (con quest'ultimo si ottiene un liquido bruno), facilmente solubile nell'acido acetico, anche molto diluito (perciò non si forma in presenza di questo), facilmente solubile nell'idrossido di ammonio con colorazione rosso-sangue (perciò non precipita da soluzioni ammoniacali) [30].

In soluzione acquosa la fenilidrossigliossima dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rossa, ed a 100° intacca il nichel metallico con sviluppo di idrogeno e formazione del sale di nichel di cui sopra, il quale, se in piccola quantità, rimane disciolto nel liquido colorandolo in giallo bruno.

Sale sodico $C_8H_7O_3N_2Na.C_8H_8O_3N_2.2H_2O$. [31] — Precipita trattando la soluzione alcoolica di due molecole di fenilidrossigliossima con una soluzione acquosa di una molecola di idrossido di sodio e cristallizzato dall'acqua costituisce prismetti bianchi i quali riscaldati esplodono verso 204°.

trov. %: Na 5,60; N 13,55; H_2O 8,68.

per $C_{16}H_{15}O_6N_4Na.2H_2O$ calc. : 5,40; 13,39; 8,61.

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua con forte reazione basica; insolubile nei comuni solventi organici. Si scioglie facilmente nella soluzione acquosa di idrossido di sodio e nella soluzione alcoolica di etilato sodico, ed è per questa ragione che non si

(30) La fenilidrossigliossima fu descritta sotto il nome di ossima dell'acido benzoilformidrossamico da *Gastaldi*, questa Gazzetta, **54**, 224 e 585 (1924), in due forme: una fusibile a 174° od a 177° il cui sale di nichel verdastro è solubile nell'acido acetico diluito ed insolubile nell'idrossido di ammonio; l'altra fusibile a 185° od a 189°, ottenibile dalla precedente per isomerizzazione mediante riscaldamento con acido acetico diluito, ed il cui sale di nichel, rosso mattone, è insolubile sia nell'acido acetico diluito che nell'idrossido di ammonio. (31) Secondo Gastaldi [Questa Gazz. **55**, 213 (1925)] detto sale cristallizzerebbe dall'acqua anidro, esso è invece un biidrato.

separa trattando la soluzione alcoolica della gliossima con un eccesso di tali reattivi.

Lo stesso sale risulta direttamente facendo agire l'idrossilamina libera sull'α-ossiminofenilacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ in presenza della quantità teorica di etilato sodico; ed anche trattando l'acido benzoilformidrossamio $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ sospeso in poca acqua con una molecola di cloridrato di idrossilamina polverizzato e due molecole di idrossido di sodio al 20 % ([32]).

Aggiungendo alla soluzione satura a caldo del sale sodico su descritto un piccolo eccesso di acido solforico diluito e lasciando raffreddare si separa la fenilidrossigliossima cristallizzata.

Sale potassico $C_8H_7O_3N_2K.C_8H_8O_3N_2$. — Si prepara in modo analogo al sale sodico e cristallizza dall'acqua in lunghi aghi bianchi.

trov. %: K 9,62.

per $C_{16}H_{15}O_6N_4K$ calc. : 9,78.

È molto solubile a caldo e discretamente a freddo nell'acqua con reazione fortemente basica, insolubile nei comuni solventi organici. Si scioglie con facilità nelle soluzioni acquose od alcooliche degli idrossidi dei metalli alcalini.

Sale di ammonio $C_8H_7O_3N_2(NH_4).C_8H_8O_3N_2$. — Si ottiene senz'altro cristallizzato e puro addizionando ammoniaca alcoolica alla soluzione alcoolica della fenilidrossigliossima. Costituisce laminette bianche splendenti fusibili a 177-178° con decomposizione.

trov. %: N 18,68.

per $C_{16}H_{19}O_6N_5$ calc. : 18,54.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e nell'acqua; la soluzione acquosa ha reazione nettamente basica. Si scioglie con facilità nell'idrossido di ammonio acquoso.

Sale di argento $C_8H_7O_3N_2Ag$. — Precipita trattando la soluzione del sale sodico con nitrato di argento.

trov. %: Ag 35,92.

per $C_8H_7O_3N_2Ag$ calc. : 36,19.

([32]) Nei Chem. Abstracts, 17, 3023 (1923) è comparso un riassunto di un lavoro di Kodama il quale asserisce che il fenilgliossaie $C_6H_5.CO.CHO$ di Pechmann, Ber., 20, 2904 (1887) non è altro che l'amide dell'acido benzoilformico $C_6H_5.CO.CONH_2$. Avendo dovuto preparare recentemente il fenilgliossale per trasformarlo in fenilidrossigliossima posso assicurare che esso ha effettivamente la formola $C_6H_5.CO.CHO$ e che non contiene azoto; ma mi riservo di tornare sull'argomento non appena riceverò dal Giappone il testo della pubblicazione di Kodama.

E' bianco, amorfo, stabile alla luce; riscaldato esplode; fatto bollire con acqua annerisce; è solubile nell'acido nitrico e nell'idrossido di ammonio; insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici.

La fenilidrossigliossima dà pure, come le altre idrossigliossime, dei sali complessi interni i quali derivano da due molecole per sostituzione di due atomi di idrogeno, uno per ciascuna molecola, con un atomo bivalente di nichel o di rame. Di essi ho già iniziato lo studio chimico-fisico il quale lascia prevedere interessanti risultati.

p tolilidrossigliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).OH$. — Preparata dalla p-tolilclorogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C:(COH).Cl$ ([33]) in modo analogo alla fenilidrossigliossima e cristallizzata dall'etere si presenta in lunghe lamine splendenti, bianchissime, fusibili a 186° con decomposizione

trov. %: N 13,39.

per $C_9H_{10}O_3N_2$ calc. : 13,43.

É poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in etere, benzene, cloroformio e ligroina; discretamente solubile a freddo nell'alcool, alquanto solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua con reazione acida.

La soluzione acquosa trattata con cloruro ferrico si colora in rosso vinoso; con acetato ramico dà un precipitato verdastro insolubile nell'acido acetico diluito; con acetato di nichel un precipitato giallastro facilmente solubile nell'acido acetico diluito con colorazione verde bruna, lentamente in un eccesso di acetato di nichel con colorazione giallo bruna, e facilmente nell'idrossido di ammonio con colorazione rosso-sangue.

In tutte le sue proprietà la p-tolilidrossigliossima è identica colla cosidetta forma α dell'ossima dell'acito p-metilbenzoilformidrossamico ottenuta per azione dell'idrossilamina sull'acido p-metilbenzoilformidrossamico $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).OH$ da Gastaldi ([34]) il quale ne descrive però anche una forma β fusibile a 183° che risulterebbe dalla forma α per riscaldamento con acido acetico diluito in presenza di acetato di nichel.

Io, confermando quanto avevo previsto, ritengo che le supposte forme α e β dell'ossima dell'acido p metilbenzoilformidrossamico sono un'unica sostanza: 1°) perchè la creduta forma α (p. f. 186°) non subisce alcuna isomerizzazione per azione degli acidi, e riscaldata da sola con acido acetico diluito (od anche con acido solforico) si altera

([33]) Di questa clorogliossima (p. f. 201°) e dei suoi derivati dirò nella Nota XXVII.
([34]) Questa Gazz. 54, 591 (1924).

leggermente ed allora cristallizza dall'acqua (solvente il meno indicato per le idrossigliossime) con tracce di impurezze, le quali ne abbassano il punto di fusione di alcuni gradi, impurezze che è facilissimo eliminare mediante una cristallizzazione dall'etere con che il punto di fusione risale subito a 186°; 2°) perchè decomponendo con acido solforico diluito il precipitato rosso-bruno il quale si separa riscaldando in presenza di acetato di nichel la supposta forma α con acido acetico diluito si riottiene nuovamente la sostanza primitiva che cristallizzata dall'etere fonde a 186° e dà un sale di nichel avente tutto il comportamento di quello che si ottiene direttamente dalla p-tolilidrossigliossima.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Aprile 1925.

AVOGADRO L. e TAVOLA G. — Ricerche sulle diossime (XXV).

Sugli eteri dimetilici delle gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$ esistono in tutta la letteratura due soli lavori, ormai anche molto antichi, uno di Meyer e Auwers ([1]) e l'altro di Dittrich ([2]), riguardanti esclusivamente le difenilgliossime (benzildiossime) $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$.

Essendoci proposti di riprendere lo studio dell'argomento, il quale ha indubbiamente un grande interesse teorico per la soluzione del problema dell'isomeria delle diossime, abbiamo creduto opportuno (onde evitare quelle forse insormontabili difficoltà che indussero detti chimici ad abbandonare le loro ricerche appena iniziate e dissuasero altri dal proseguirle) di ricorrere ad una coppia di diossime da noi già impiegate con ottimi risultati in precedenti lavori, e precisamente alla α ed alla β-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$. E ciò non soltanto perchè queste ultime si possono ottenere facilmente allo stato di perfetta purezza col procedimento descritto nella Nota VI ([3]), ma sovratutto perchè esse stanno fra di loro nello stesso rapporto delle difenilgliossime, colle quali inoltre sono strettamente collegate dalla reazione esposta nelle Note X e XVI ([4]): infatti, come fu allora dimostrato, dalla α-fenilgliossima p. f. 168° si passa alla α difenilgliossima p.f. 207° mediante l'azione del cloruro di fenildiazonio e collo stesso reattivo si passa dalla β-fenil-

([1]) Ber., 21, 3510 (1888). ([2]) Ber. 23, 3589 (1890) ([3]) Questa Gazzetta, 53, 25 (1923). ([4]) Questa Gazzetta, 53, 311 e 813 (1923).

gliossima p. f. 180° alla β difenilgliossima p. f. 237° (5) $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H + C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5 + N_2 + HCl$.

Era inoltre prevedibile che i monoeteri $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$ e $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOCH_3)H$ ed il dietere $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$ della fenilgliossima potessero, come il mono- ed il dimetiletere della difenilgliossima $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOH).C_6H_5$ e $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).C_6H_5$, esistere in varie forme; e che le medesime proprietà le quali caratterizzano l'atomo di idrogeno metanico del gruppo $-C(:NOH).H$ della fenilgliossima (sostituibilità cogli arili, col cloro, coll'aminogruppo, col gruppo fenilaminico, ecc.) dovessero conservarsi nel monoetere $C_6H_5.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$.

L'esperienza ha confermato le nostre previsioni; ma siccome lo studio degli eteri delle fenilgliossime ha assunto una tale vastità che dopo due anni di lavoro non è ancora ultimato, siamo costretti, unica-per prender data, di riferire in questa Nota le esperienze preliminari che per orientarci abbiamo eseguito colla metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$, la quale, pur essendo in alcune sue proprietà simile alla fenilgliossima, si conosce in una sola forma e dà un dietere $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$ e due monoeteri $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$ e $CH_3.C(:NOH).C(:NOCH_3).H$ capaci di esistere ciascuno in un'unica forma. Di essi ci occupiamo nella parte descrittiva, premettendo che come metilante abbiamo impiegato il solfato dimetilico (il quale offre notevoli vantaggi sul ioduro di metile, poichè permette di operare a bassa temperatura e non dà origine a prodotti secondari) e che nella determinazione della struttura dei mono- e dei dieteri, anzichè ricorrere all'antico metodo dell'idrolisi, ci siamo basati sulla riduzione con acido iodidrico e fosforo rosso. Ciò per il fatto che mentre la ricerca e la caratterizzazione della O-metil- e della N-metilidrossilamina CH_3ONH_2 e CH_3NHOH non offrono nessuna garanzia di esattezza, il riconoscimento e la eventuale separazione dell'ammoniaca e della metilamina si possono oggidì effettuare colla massima precisione mediante il procedimento proposto da Valton (6) e fondato sull'impiego del 2-4-dinitroclorobenzene in soluzione alcoolica.

(5) Che le cosidette α-benzildiossima p. f. 237° e β-benzildiossima p. f. 207° siano rispettivamente da considerarsi come le forme β ed α della difenilgliossima risulta da quanto fu esposto nella Nota X (loc. cit.) e XV, questa Gazzetta, **53**, 713 (1923).
(6) Chem. Soc., **127**, 40 (1925).

XXXXVII. - Metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$.

Facendo agire il solfato dimetilico su questa diossima risultano sempre, in qualsiasi condizione si operi, il monoetere $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$ ed il dietere $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$, facilmente isolabili perchè il primo è solubile mentre il secondo è insolubile nelle basi.

Etere dimetilico della metilgliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).H$.

Per ottenerlo col miglior rendimento conviene aggiungere poco a poco alla soluzione della metilgliossima in idrossido di sodio al 20 % un piccolo eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico, raffreddando in ghiaccio, per il che si separa come un liquido incoloro con odore di anice, sapore dolciastro bruciante, volatile col vapore, insolubile in acqua, solubile nei comuni solventi organici; bollente senza alterazione a 145°,5-146°,5 (colonna nei vapori, Ho = 738,7 mm.).

trov. %: N 21,51.
per $C_5H_{10}O_2N_2$ calc. : 21,53.

Trattato con cloro in soluzione cloroformica non si altera; scaldato con idrossido di sodio in soluzione acquoso-alcoolica svolge lentamente ammoniaca e finisce per trasformarsi in acetato sodico; fatto bollire con acido iodidrico p. eb. 127° in presenza di fosforo rosso fornisce esclusivamente ammoniaca: deve essere perciò considerato come un O-etere.

Etere monometilico della metilgliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$

Risulta assieme al dietere, ma si ottiene in prevalenza se sulla soluzione della metilgliossima nell'idrossido di sodio al 20 % si fa agire una sola molecola di solfato dimetilico. Separato l'etere dimetilico, si lava il liquido basico con poco etere e si acidifica con acido solforico diluito raffreddando in ghiaccio, per il che precipita solido. Purificato per cristallizzazione dall'acqua si presenta in grossi aghi fusibili a 98-99° senza decomposizione.

trov. %: C 41,40; H 6,84; N 23,97.
per $C_4H_8O_2N_2$ calc. : 41,37; 6,89; 24,13.

La determinazione del peso molecolare col metodo criometrico in acido acetico ha dato i seguenti risultati :

trov. %: M 113-116.

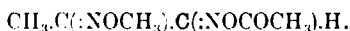
per $C_4H_8O_2N_2$ calc. : 116.

È molto solubile a caldo e meno a freddo nell'acqua : discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in ligroina ; solubile a freddo nei comuni solventi organici. E' facilmente volatile col vapor d'acqua ; non è alterato nè dall'acido solforico concentrato nè dall'acido cloridrico etereo.

Sciolto in idrossido di sodio e trattato con un eccesso di solfato dimetilico si trasforma nell'etere dimetilico.

Riscaldato con fenilidrazina in presenza di acido acetico si trasforma in metilgliossalosazone $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).C(:N.NHC_6H_5).H$ fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool, a 146°.

Acetilderivato dell'etere monometilico della metilgliossima

$CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCOCH_3).H.$

Ottenuto per acetilazione a freddo con anidride acetica in presenza di acetato sodico e cristallizzato dagli eteri di petrolio, per evaporazione, costituisce aghi bianchi fusibili a 43° senza decomposizione.

trov. %: N 17,68.

per $C_6H_{10}O_3N_2$ calc. : 17,72.

E' solubile a freddo nei comuni solventi organici, insolubile in acqua.

Etere monometilico della metilclorogliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).Cl.$

Si ottiene facendo agire il cloro sulla soluzione cloroformica dell'etere monometilico della metilgliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H + Cl_2 \rightarrow CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).Cl + HCl$ e cristallizza dagli eteri di petrolio, ove è molto solubile a caldo e meno a freddo, in larghe lamine fusibili a 49° senza decomposizione.

trov. %: N 18,51.

per $C_4H_7O_2N_2Cl$ calc. : 18,60.

E' solubile a freddo negli altri comuni solventi organici ; insolubile in acqua.

Etere monometilico della metilaminogliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).NH_2$.

Si forma facendo agire l'ammoniaca gassosa sull'etere monometilico della metilclorogliossima sciolto in alcool assoluto $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).Cl + NH_3 \rightarrow CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).NH_2 + HCl$. Cristallizza dalila ligroina in aghi bianchi fusibili a 99° senza decomposizione.

trov. %: N 31,91.

per $C_4H_9O_2N_3$ calc. : 32,06.

E' solubile a freddo in alcool, etere, acetone, cloroformio; molto a a caldo e poco a freddo in benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina.

Benzoilderivato dell'etere monometilico della metilaminogliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCOC_6H_5).NH_2$. Si prepara trattando con cloruro di benzoile la soluzione del monoetere in idrossido di sodio al 15 % e cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in larghe lamine fusibili a 134-135° senza decomposizione.

trov. %: N 17,94.

per $C_{11}H_{13}O_3N_3$ calc. : 17,87.

E' solubile a freddo in alcool, cloroformio, acetone; poco in etere ed in benzene, quasi insolubile in ligroina.

Etere dimetilico della metilaminogliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).NH_2$. — Si ottiene per azione di un piccolo eccesso di solfato dimetilico sulla soluzione della metilaminogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ o del suo etere monometilico $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).NH_2$ in idrossido di sodio al 20 % ed è nn liquido incoloro bollente a 192° (Ho = 738,7 mm, colonna nei vapori).

trov. %: N 28,76.

per $C_5H_{11}O_2N_3$ calc. : 28,96.

E' insolubile in acqua, miscibile coi comuni solventi organici.

Etere monometilico della β-metilfenilgliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).C_6H_5$. — Aggiungendo alla soluzione dell'etere monometilico della metilgliossima $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$ in idrossido di sodio al 10 %, raffreddata in ghiaccio un po' di più della quantità teorica di cloruro di fenildiazonio il liquido assume una colorazione rosso-bruna e tosto si inizia uno sviluppo gassoso che, trascorso qualche tempo, conviene lasciar proseguire alla temperatura ordinaria. Quando la reazione $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H \xrightarrow{C_6H_5N_2Cl} CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).C_6H_5 + N_2 + HCl$ è completa, cioè dopo circa 24 ore, si filtra per separare

un po' di resina e si acidifica il filtrato con acido acetico, per il che l'etere monometilico della β-metilfenilgliossima precipita, Raccolto e lavato con acqua lo si purifica ridisciogliendolo in idrossido di sodio diluito e riprecipitandolo con acido acetico ed infine si cristallizza dalla ligroina ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo. Si ottiene così in lamine foggiate a foglia, di colore leggermente paglierino, fusibili a 99° senza decomposizione.

trov. %: N 14,62.
per $C_{10}H_{12}O_2N_2$ calc. : 14,58.

E' solubile a freddo negli altri comuni solventi organici; un po' solubile a caldo e quasi insolubile a freddo nell'acqua.

Non è volatile col vapore.

Il comportamento ora descritto dell'etere monometilico della metilgliossima verso il cloruro di fenildiazonio ne dimostra la struttura $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOH).H$ che gli abbiamo assegnato; la quale è confermata dal fatto che, come diremo più avanti, l'etere monometilico della β-metilfenilgliossima può essere a sua volta trasformato nell'etere dimetilico $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).C_6H_5$ identico con quello che si ottiene direttamente dalla β-metilfenilgliossima.

Acetilderivato dell'etere monometilico della β-metilfenilgliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCOCH_3).C_6H_5$. — Si prepara acetilando sia a freddo che a caldo l'etere monometilico della β-metilfenilgliossima con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso e cristallizza dall'alcool acquoso in aghetti fusibili a 63° senza decomposizione.

trov. %: N 11,99.
per $C_{12}H_{14}O_3N_2$ calc. : 11,97.

E' solubile a freddo nei comuni solventi organici.

Benzoilderivato dell'etere monometilico della β-metilfenilgliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCOC_6H_5).C_6H_5$. — Risulta benzoilando l'etere monometilico sciolto in idrossido di sodio con cloruro di benzoile. Cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in aghetti fusibili a 113-114° senza decomposizione.

trov. %: N 9,41.
per $C_{17}H_{16}O_3N_2$ calc. : 9,46.

E' molto solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone e benzene; discretamente in alcool; pochissimo in ligroina.

Etere dimetilico della β metilfenilgliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).C_6H_5$. — Si forma trattando la soluzione dell'etere monometilico su descritto in idrossido di sodio al 20 % con un piccolo eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico, per il che si separa senz'altro solido. Purificato per distillazione col vapore e cristallizzato dall'alcool

si presenta in lamine bianche splendenti fusibili a 84° senza decomposizione.

trov. %: N 13,49.
per $C_{11}H_{14}O_2N_2$ calc. : 13,58.

E' molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool ed in ligroina; solubile a freddo negli altri comuni solventi organici.

Lo si può anche ottenere direttamente dalla β-metilfenilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$ (7) per azione del solfato dimetilico sulla soluzione in idrossido di sodio al 20 % (8).

Ridotto con acido iodidrico e fosforo rosso dà ammoniaca; per conseguenza dev'essere considerato come un O-etere.

XXXXVIII. — Accenniamo in ultimo ad altri eteri dimetilici di β-gliossime, i quali si ottengono in modo analogo ai precedenti e non erano finora stati descritti.

Etere dimetilico della dimetilgliossima. $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).CH_3$. — Sciogliendo a caldo la dimetilgliossima in idrossido di sodio al 20 % e lasciando raffreddare si separa il suo sale sodico il quale si scioglie a poco a poco se si aggiunge un piccolo eccesso della quantità teorica di solfato dimetilico, trasformandosi nel dietere che si separa solido. Questo purificato per distillazione col vapore si presenta in grosse lamine bianche di sapore dolce e forte odore di anice fusibili a 44° senza decomposizione.

E' un po' solubile a caldo e quasi insolubile a freddo nell'acqua; solubile nei comuni solventi organici. È straordinariamente volatile col vapor d'acqua, sublima con molta facilità per riscaldamento, ed ha tensione di vapore così grande che esposto all'aria in un recipiente aperto scompare in breve tempo.

Scaldato con soluzione alcoolica di fenilidrazina si trasforma nello osazone del diacetile $CH_3.C(:N.NHC_6H_5).C(:N.NHC_6H_5).CH_3$ il quale cristallizza dal cloroformio in prismetti gialli p.f. 242°.

Ridotto con acido iodidrico e fosforo rosso dà ammoniaca; perciò è da ritenersi un O-etere.

Etere dimetilico della diaminogliossima. $NH_2.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).NH_2$. — Preparato per azione del solfato dimetilico sulla soluzione della diaminogliossima $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ in idrossido di sodio al 20 % e cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette fusibili a 144° senza decomposizione.

trov. %: N 38,40.
per $C_4H_{10}O_2N_2$ calc. : 38,35.

(7) Questa Gazzetta, **54**, 546 (1924). (8) E' probabile che del dietere $CH_3.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).C_6H_5$ esistano anche altre forme.

È solubile a freddo in etere, cloroformio ed acetone; discretamente a caldo e poco a freddo in alcool ed in benzene; quasi insolubile in ligroina a freddo e pochissimo a caldo.

Può formare un cloridrato insolubile in etere.

Riscaldato con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso si trasforma nel tetraacetilderivato $(CH_3.CO)_2N.C(:NOCH_3).C(:NOCH_3).N(COCH_3)_2$ che cristallizza dall'alcool in laminette bianche fusibili a 205° senza decomposizione.

trov. %: N 17,75.

per $C_{12}H_{18}O_6N_4$ calc. : 17,83.

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, etere e benzene; solubile a freddo in acetone e cloroformio, quasi insolubile a freddo e pochissimo a caldo in ligroina.

Torino. — Istituto chimico della R. Università. Aprile 1925.

ZAMBONINI F. e CAROBBI O. — Contributo allo studio delle relazioni di isomorfismo fra i composti di berillio e quelli di magnesio.

È ben noto agli studiosi la lunga disputa intorno alla valenza del berillio. Berzelius considerò questo elemento come trivalente, e, quindi, in un certo modo, analogo all'alluminio, al ferro ferrico, al cromo ([1]), e le ricerche importanti di Awdejew ([2]), che portarono alla conclusione doversi, invece, il berillio considerare quale bivalente, non valsero a far bandire l'antico errore. I dispareri intorno alla valenza del berillio continuarono anche dopo che il Mendeleev pose questo elemento nel secondo gruppo del sistema periodico, insieme al magnesio, e cessarono soltanto dopo che Nilson e Pettersson, i quali pure avevano contribuito con le loro determinazioni del calore specifico dei metalli, a mantenere

([1]) Giustamente osserva, però, Retgers (Zeitsch. phys. Chem., **26**, 481 (1896) che che Berzelius e Mitscherlich nei loro trattati non hanno mai menzionato il Be come isomorfo con Al etc. ([2]) Pogg. Ann., **56**, 101 (1843). Ann. chim. phys., **7**, 155 (1843).

in vita la formula Be_2O_3 per l'ossido di berillio, dimostrarono (3) che la densità di vapore del cloruro di berillio si accorda con la formula $BeCl_2$. Non mancarono, tuttavia, alcuni tentativi di considerare il berillio come trivalente anche in tempi più recenti, fondandosi su alcuni speciali composti, come la leucite di berillio, preparata da Hauefeuille e Perrey (4), o i silicotungstati di Wyrouboff (5).

Accertata la bivalenza del berillio e la sua posizione nel sistema periodico degli elementi, era naturale il ricercare degli esempi di isomorfismo fra composti di berillio e di magnesio, che avrebbero costituito una conferma assai gradita del posto assegnato al nostro elemento, non essendovi esempio di mancanza assoluta di isomorfismo fra i composti corrispondenti di elementi appartenenti ad uno stesso gruppo del sistema periodico di Mendeleev.

Ora, è giuocoforza il riconoscere che tutte le ricerche iniziate in seguito al lavoro di Awdejew hanno sempre condotto a risultati negativi. È vero che Klatzo (6) pubblicò di aver constatato formazione di cristalli misti, con composizione variabile anche entro limiti assai estesi, fra il solfato di berillio e quelli di magnesio, ferro ferroso. rame, ecc., ma le ricerche accurate di Marignac (7) e di Atteberg (8) mostrarono, poco dopo, che i risultati del Klatzo non erano attendibili. Non solo, ma studi precisi e minuti più recenti del Retgers (9), diretti a dimostrare la esistenza anche soltanto di traccie di miscibilità allo stato solido fra il solfato di berillio ed i solfati dei metalli del gruppo del magnesio portarono ad una conclusione assolutamente negativa. Lo stesso Klatzo riferì di aver ottenuto un solfato di berillio eptaidrato, in cristalli monoclini isomorfi con quelti di $FeSO_4.7H_2O$. Ma anche questa asserzione non potè essere confermata dagli altri sperimentatori : C. L. Parsons (10), nelle sue ricerche sistematiche sul sistema $BeO-SO_3-H_2O$, e M. Levi Malvano (11) in quelle sugli idrati del solfato di berillio non riuscirono in nessun modo a preparare l'eptaidrato, che, pure, non avrebbe dovuto loro sfuggire.

Ma gli idrati di solfato di berillio sono molto importanti per la questione che ci interessa, per il fatto che il tetra- e l'esaidrato, che sono stati studiati cristallograficamente, il primo da Awdejew, da Nordenskjöld e da Topsoe (12), il secondo da uno di noi (F. Zambonini (13)

(3) Prakt. Chem. [2], 33, 15 (1886). (4) Compt. rend., 107, 786, (1888). (5) Bull. soc. franç. min., 19, 219 (1896). (6) Prakt. Chem., 106, 227 (1869). (7) Ann. chim. phys., [4], 30, 45 (1873). (8) Bull. soc. chim., 24, 358 (1875). (9) l. cit. (10) Z. anorg. Chem., 42, 250 (1904). (11) Z. anorg. Chem., 48, 446 (1906). (12) Cfr. *Groth*, Chemiche Krystallographie II, 411 Leipzig (1908). (13) Questa Gazzetta 39, II, 439. (1909).

sono l'uno tetragonale e l'altro cubico, sicchè non presentano alcuna somiglianza cristallografica coi solfati dei metalli del gruppo del magnesio, i quali appartengono al sistema monoclino, se tetraidrati, al monoclino o al tetragonale se esaidrati, senza che sia stato possibile mettere in evidenza il minimo accenno di isopolimorfismo.

Come esempi di isomorfismo fra berillio e magnesio vengono comunemente riferiti (oltre gli elementi, tutti e due esagonali) i composti ZnO e BeO da un lato, i minerali fenacite Be_2SiO_4 e willemite Zn_2SiO_4 dall'altro. Ma in nessun dei due casi si è constatata la formazione di cristalli misti, il che è assolutamente indispensabile per poter parlare di isomorfismo. E come ha ben osservato il Retgers, di fronte a questi fatti stanno i composti naturali elvite $3Be(Mn,Fe,Zn)SiO_4.(Mn,Fe,Zn)S$ e trimerite $MnBeSiO_4$ nei quali non si ha il minimo accenno ad una sostituzione isomorfa del Be al Mn, al Fe, allo Zn, mentre questi tre ultimi elementi sono nella elvite vicarianti in grado eminente. Non si poteva, perciò dar torto al Retgers, se egli affermava che « berillio non è isomorfo con i metalli del gruppo del magnesio ».

Pure, le cose non stanno precisamente così. Due anni prima della pubblicazione del lavoro del Retgers, P. Jannasch e J. Locke ([14]) fecero conoscere alcuni minerali del gruppo humite nei quali era contenuto da I.0I a 1.75 % BeO, evidentemente come costituente del magnesio, insieme a ferro ferroso ed a manganese. Le determinazioni di Jannasch e di Lock non furono, però, prese nella dovuta considerazione non soltanto dal Retgers, ma anche dagli studiosi più recenti, forse a causa del fatto che i minerali studiati da quei due chimici non erano, specialmente uno, del tutto puri. Pochi anni or sono, però, uno di noi (F. Zambonini) riuscì a porre fuori di dubbio, mediante ricerche cristallografiche e chimiche che la idroclinohumite (titanolivina) di Balme è berillifera, e che il berillio in essa presente (1.30 % BeO) è da ritenersi come isomorfogeno col magnesio ([15]). Lo scorsa anno, poi, ancora uno di noi ([16]) mostrava che anche il serpentino di Balme è berillifero (0.4 % BeO). Il Grill ([17]), nel frattempo, estendeva le ricerche ore ricordate ad altre humiti delle serpentine delle Alpi Piemontesi, e constatava in esse la presenza di traccie più o meno considerevoli di berillio.

Con gli studi indicati, veniva finalmente, accertato che il berillio può sostituire il magnesio isomorficamente in alcuni minerali almeno,

([14]) Z. anorg. Chem., 7. 92 (1891). ([15]) Bull. soc. franç. miner. 1919, 279. ([16]) Giornale di Chim. ind. e applicata. 1923. R., 4, 55. ([17]) Proc. verb. Soc. Toscana Sc. Nat., 30 (1921).

ma la miscibilità allo stato solido dei composti di berillio in quelli corrispondenti di magnesio risultava, in ogni caso limitatissima.

Appariva, perciò, opportuno l'eseguire delle nuove ricerche, atte ad estendere le nostre conoscenze, troppo ristrette, su questo importante argomento.

Ci è sembrato che un campo adatto di ricerche fosse costituito dai nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio con quelli del gruppo del magnesio $Mg_3X'''_2(NO_3)_{12}.24H_2O$, nei quali si poteva tentare di sostituire in tutto o in parte il berillio al magnesio.

Numerosi tentativi furono eseguiti, per cercare di ottenere un nitrato doppio di Be e La, ma riuscirono tutti infruttuosi. Le soluzioni di nitrato di berillio e di lantanio, concentrandosi, finivano sempre col dar luogo a dei liquidi vischiosi, dai quali non potemmo ottenere cristalli in nessun modo.

Pensammo, allora, di stabilizzare il composto $Be_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ nei cristalli misti con $Mg_3La_2(NO_3)_{12}24H_2O$. Ad una soluzione contenente gr. 5,25 di $La(NO_3)_3.6H_2O$ e gr. 4.12 $Be(NO_3)_24H_2O$ fu aggiunto un grande eccesso di soluzione del nitrato doppio di lantanio e magnesio, ed il tutto fu sottoposto ad una cristallizzazione frazionata. Nei primi depositi, che erano del tipo di $Mg_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$, il berillio fu, sul principio, assente, poi presente in quantità molto tenui. Si ottennero, infine, svaporando a lieve calore, raffreddando in bagno d'acqua e seminando con qualche cristallino di nitrato di La e Mg, due depositi successivi, che contenevano rispettivamente 5,4 e 7,6 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ [18].

I cristalli misti analizzati apparivano al microscopio tabulari secondo la base, che aveva ora contorno esagonale regolare, ora, invece, con tre lati alterni più estesi. Fu constatato il carattere ottico uniassico negativo.

Alle acque madri del secondo deposito furono aggiunti gr. 2 di nitrato di lantanio e gr. 2 di nitrato di berillio. Svaporando a lieve calore, raffreddando rapidamente con acqua e ghiaccio e sempre seminando con qualche cristallino dei depositi precedenti, si ottennero dei cristalli misti, che contenevano il 18,9 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$. Questi cristalli misti, a differenza di quelli prima descritti, erano meno tabu-

[18] I cristalli venivano spremuti alla pompa ed asciugati accuratamente fra carta. Il magnesio si eliminava mediante ripetute precipitazioni con idrossido di ammonio, previa aggiunta di NH_4Cl. Il berillio fu separato dal lantanio con acido ossalico in soluzione lievemente acida. Con ricerche apposite fu constatato che questo metodo dà buoni risultati, sia quando si ha poco Be in presenza di molto La, che viceversa.

lari secondo la base. Al microscopio, perciò, mentre molti si presentavano poggiati su una faccia del pinacoide base, spesso a contorno triangolare, ma sovente, anche, esagonale, altri erano adagiati su faccie di romboedro.

In successivi tentativi si ottennero cristalli misti contenenti fino al 17,9 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12}.24H_2O$, ma non si riuscì più a superare il limite del 18 %.

Le esperienze eseguite hanno dato risultato positivo, e presentano un certo interesse, perchè per la prima volta viene accertata una notevole miscibilità allo stato solido, che giunge al 18-19 %, fra un composto di berillio ed uno corrispondente di magnesio. È, però, da osservare che, sia nei cristalli misti preparati da noi, superando non poche difficoltà, sia in quelli naturali del gruppo humite studiate da Jannasch e Locke e da uno di noi (Zambonini), la sostituzione del berillio al magnesio avviene sempre in composti piuttosto complicati, nei quali, quindi, si può ammettere che, rimpiazzando una parte ristretta degli atomi di magnesio con atomi di berillio, non si determinino modificazioni considerevoli nella struttura cristallina. Ed invece appare probabile, che, nei composti a formula semplice, berillio e magnesio non possano essere isomorfogeni altro che in casi molto speciali ([19]). Uno di noi ([20]) ha mostrato di recente di quale importanza riesca, nel trattare i problemi di isomorfismo, la considerazione delle strutture atomiche proposte dal Bohr. Ora, le strutture del berillio e del magnesio sono molto diverse:

	1_1	2_1	2_2	3_1
Be	2	2		
Mg	2	4	4	2

In ambedue gli elementi si hanuo due elettroni di valenza negli involucri esterni, il che stabilisce il loro comune carattere bivalente, ma differenze di struttura dei due elementi sono evidentissime. e tali da giustificare le loro relazioni assai scarse di isomorfismo.

([19]) Il *Grill* (l. cit. pag. 4 dell'estratto) ha descritto recentemente la brucite $Mg(OH)_2$ di Cogne, che conterrebbe, secondo le sue analisi 0,12 % BeO. Si tratta, ad ogni modo, di una sostituzione isomorfa minima del Be al Mg. Lo stesso valore ha trovato il Fenoglio (Atti R. Accad. Sienze. Torino, 1924, LIX, 562). ([20]) *F. Zambonini*, Rend accad. Lincei, II (1924).

Com'è noto, Bohr ([21]) ha ripreso un modo di rappresentazione del sistema periodico, dovuto a J. Thomsen ([22]), nel quale Be-Mg Ca-Sr-Ba Ra formano un gruppo di elementi ([23]), e Paneth ([24]) ha accettato di considerare Be e Mg come appartenenti al gruppo dei metalli alcalino-terrosi, anzichè a quello dello zinco, cadmio, mercurio. Il Pfeiffer ([25]) è sorto in difesa di quest'ultimo raggruppamento, generalmente ammesso, il che ha dato luogo ad una controreplica di Paneth ([26]), il quale ha notato che la questione è antica, e che fu già dibattuta fra Werner ([27]) e Abegg ([28]). Le nostre ricerche attuali parlano, certo, in favore dell'appartenenza del Be e del Mg al gruppo dello zinco e del cadmio, ma sulla questione, importante, per quanto antica, ci proponiamo di tornare fra breve, con uno speciale lavoro.

Ci è grato ringraziare il Dr. A. Dionisio, per l'intelligente aiuto datoci nella esecuzione delle esperienze.

Napoli. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Settembre 1924.

BONINO O. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - VII. Sull'assorbimento di alcuni chetoni omologhi.

In una precedente mia nota ([1]) ho messo in rilievo come i coefficienti molecolari massimi di assorbimento della banda presentata tra 3 e 3,5 μ dai composti contenenti idrogeno legato al carbonio fossero legati da una legge di dipendenza al numero stesso di atomi di idrogeno contenuti nella molecola.

Dalla considerazione empirica di parecchi risultati sperimentali deducevo poi un criterio che mi permetteva di definire la relazione:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + C \log_{10} \frac{n_2}{n_1}$$

([21]) Drei Aufsätze uber spektren und Atombau, 70 (1922). ([22]) Z. anorg. Chem, 9, 190 (1895). ([23]) Veramente, Bohr unisce il Mg da un lato col Ca, dall'altro con lo Zn. ([24]) Z. anorg. Chem., 36, 407 (1923). ([25]) Z. anorg. Chem., 37, 41 (1924). ([26]) Z. anorg. 37, 421 (1924). ([27]) *Berbrener*, Ber., 38, 914 e 2022 (1905). ([28]) Ber., 38, 1386 e 2330 (1905).

([1]) Questa Gazzetta 53, 576 (1923).

(ε_1, ε_2 coefficienti molecolari massimi di assorbimento di 2 composti di una serie omologa; C = costante, n_1, n_2 numero degli atomi di idrogeno per molecola) che interpolava abbastanza bene entro certi limiti l'andamento dei coefficienti molecolari massimi di assorbimento presentati dai termini di una serie omologa.

La relazione veniva verificata per alcuni termini della serie degli alcool monovalenti ([2]) e degli idrocarburi alifatici.

Onde allargare il numero di valori sperimentali con cui finora ho verificato la relazione precedente e per facilitare un ulteriore studio di tali rapporti che ci addentrano nell'intima struttura della molecola organica ho eseguito una serie di misure sull'assorbimento che presentano alcuni chetoni omologhi della serie alifatica nella stessa regione spettrale ultrarossa ed ho trovato anche per tali composti una ottima rispondenza tra i valori calcolati e quelli trovati.

Ho studiato l'assorbimento dei seguenti chetoni: acetone, metiletilchetone, metil propil chetone, metil butil chetone (normali).

I prodotti provenivano dalla fabbrica di Kahlbaum.

Eccone alcune caratteristiche fisiche:

Composti	p. ebollizione	pressione
Acetone C_3COCH_3	56,1—56.3	760 m m
Metil-etil-chetone $C_2H_5COCH_3$	79,1—79,2	»
Metil-propil-chetone $C_3H_7COCH_3$ . . .	102,4	»
Metil butil chetone $C_4H_9COCH_3$ (normali)	127—127,4	»

Le misure venivano eseguite col dispositivo sperimentale descritto in due precedenti mie note ([3]).

Lo strato liquido sottoposto all'assorbimento era costantemente di m m. 0,14. La lampada di Nernst veniva alimentata da corrente continua dell'intensità costante di 700 milliampèrs. Le fessure spettrometriche corrispondevano entrambe ad una apertura di 0°,2',0". La temperatura dei liquidi, durante le osservazioni, era di 20-21 gradi centigradi. Nella tabella seguente sono riportati i risultati espressi col coefficiente molecolare di assorbimento che ho definito in precedenti lavori:

([2]) Sull'assorbimento degli alcool ritornerò presto con dati sperimentali che sto eseguendo in condizioni di dispersione assai migliori di quelle relative alle esperienze di Henri. ([3]) Questa Gazzetta 53, 555 e 583.

λ in μ	ε			
	CH_3COCH_3	$CH_3COC_2H_5$	$CH_3COC_3H_7$	$CH_3COC_4H_9$
3,23	—	—	2,23	2,27
3,27	1,844	—	—	—
3,315	—	2,22	2,68	2,81
3,36	2,09	—	—	—
3,40	—	2,53	3,11	3,385
3,435	2,45	—	—	—
3,48	2,60	3,16	3,86	4,15
3,51	2,617	3,33	3,98	4,47
3,55	—	3,28	3,91	4,385
3,58	2,41	—	—	—
3,655	2,10	—	—	—
3,695	—	2,5	2,76	3,26
3,73	1,9	—	—	—
3,77	—	2,11	2,20	2,36

Nota. — **La forma delle bande è data tale e quale venne misurata senza essere corretta con il metodo proposto in questa Gazzetta 53, 591 (1923).**

I massimi di assorbimento dei 4 chetoni vennero osservati costantemente a 3,51 μ usando la curva di dispersione del salgemma di Langley.

Dò nella seguente tabella la corrispondenza di tale punto rispetto alle curve di dispersione di Rubens [4] e di Paschen [5].

Langley	Rubens	Paschen
λ	λ	λ
3,510	3,405	3,547

Coblentz [6] che esaminò, dei chetoni alifatici, solo l'acetone ed usava come dissi la curva di dispersione del salgemma di Rubens trova il massimo di assorbimento a μ 3,40. L'accordo colla mia determinazione della stessa lunghezza d'onda come si vede è ben notevole.

Come controllo dal mio aggiustamento sperimentale e quindi dell'esattezza della posizione di massimo dei chetoni studiati ho determinato la posizione di massimo assorbimento, sempre nella stessa regione dello

[4] **Ann. der Phys. 54,** 476 (1875). [5] **Ann. der Phys.** 36, 128 (1908). [6] **Investig. of Infr. Spectr. Carnegie Instit.** 1905 p. 15.

spettro per l'acqua e la trovo a μ 3,11. Paragono questo dato con quelli che corrispondono a determinazioni che si trovano nella bibliografia.

		Cogli indici di		
		Langley	Rubens	Paschen
λ max	Mia det.	3,11	2,99	3,14
	Coblentz (7)	—	2,95	—
	Hettner (8)	—	—	3,15

D'altra parte riportando, come propone Coblentz (9) da μ 2,55 a μ 2,39 l'indice di rifrazione $n = 1{,}5255$ dato da Rubens per il salgemma ottengo con la mia determinazione e la curva di dispersione di Rubens così corretta il massimo dell'acqua a 3,0 μ che coincide con le misure di Ransohoff (10) eseguite con prisma di fluorite.

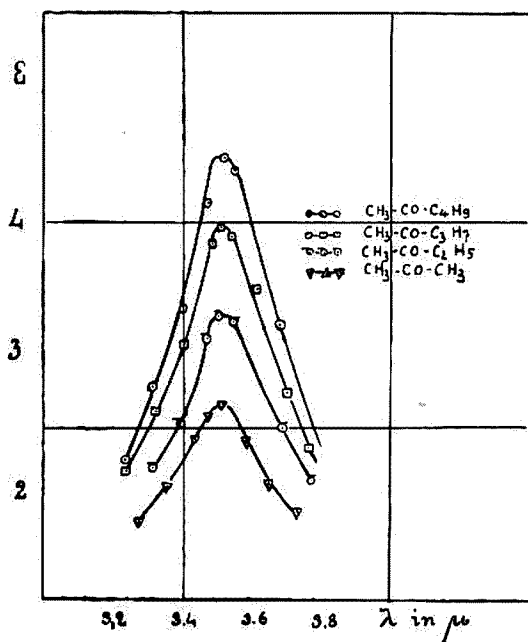



Fig. 1.

(7) Loco citato (8) Physik 1920 (1920). (9) Investig. etc. pag. 133. (10) Inaug. Dissert. Berlin, 1896.

Come intensità di assorbimento (come si può ben vedere dall'annessa figura) (fig. 1) osservo che aumentando il numero di atomi di idrogeno per molecola aumenta pure il coefficiente molecolare massimo di assorbimento.

Composti	ε max	composti	ε max
CH_3COCH_3	2.617	$CH_3COC_3H_7$	3,98
$CH_3COC_2H_5$	3,33	$CH_3COC_4H_9$	4,47

L'andamento di questi valori è pure interpolabile in modo soddisfacente con la relazione

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + C \log \frac{n_2}{n_1}$$

assumendo il valore della costante $C = 6,15$ come risulta dalla seguente tabella:

Composti	λ	ε max calcolato	ε max trovato	
CH_3COCH_3	3,51	—	2,617	C = 6,15
$CH_3COC_2H_5$	3,51	3.385	3,330	
$CH_3COC_3H_7$	3.51	3.979	3.980	
$CH_3COC_4H_6$	3.51	4,467	4,470	

L'accordo è soddisfacente.

***

Da alcuni valori trovati da Coblentz (op. cit.) ho ricalcolato i coefficienti molecolari di assorbimento per la radiazione $\lambda = 3,46\ \mu$ per alcuni idrocarburi saturi ed anche in questo caso l'andamento si lascia interpolare con la stessa legge logaritmica:

Composti	λ	ε max calcolato	ε max trovato	
C_8H_{18}	3,46	—	6,66	C = 46
$C_{12}H_{26}$	3,46	13,98	13,26	
$C_{16}H_{34}$	3,46	19,38	20,25	

Possiamo così confrontare i valori delle costanti C che figurano nella relazione logaritmica che interpola l'andamento dei coefficienti molecolari massimi di assorbimento e vediamo che in una molecola il doppio legame, l'ossigeno ossidrilico, l'ossigeno chetonico, portano una diminuzione progressiva nel valore della costante:

Serie di composti alifatici	C	Serie di composti alifatici	C
Idrocarburi saturi . . .	46,—	Alcool	14,27
» olefinici . .	22,6	Chetoni	6,15

Non mi fermo per ora su quest'ordine di coincidenze che metto però in rilievo e che appaiono in stretto legame colle proprietà chimiche di ciascuna serie di composti. Me ne potrò solo occupare quando potrò possedere una serie più fitta di risultati sperimentali determinati tutti nelle stesse precise condizioni e collegati forse anche da una più profonda interpretazione teorica.

Concludendo, anche i chetoni alifatici studiati presentano la banda ultrarossa di assorbimento che suppongo caratteristica ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno legati ad atomi di carbonio; l'intensità dell'assorbimento varia nello stesso senso del variare del numero di atomi di idrogeno per molecola ed è possibile dal capostipite calcolare colla relazione proposta i coefficienti molecolari massimi di assorbimento degli altri primi termini della serie.

Genova, Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Dicembre 1924.

BONINO G. B. — **Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - (VIII). Sull'assorbimento di alcuni idrocarburi alogeno sostituiti.**

In alcuni precedenti lavori ho mostrato come il coefficiente molecolare massimo di assorbimento per la banda ultrarossa da 3 a 3,7 μ aumenta nei composti di una serie omologa coll'aumentare del numero di atomi di idrogeno contenuti nella molecola stessa. Datochè ho verificato pure la possibilità di determinare quantitativamente per qualche serie omologa questo aumento, considero quest'ordine di fatti come una ragione atta a convalidare l'ipotesi che detta banda sia precisamente da attribuirsi ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno collegati ad atomi di carbonio.

Può sorgere questa obbiezione. Coll'avanzarsi nei termini delle serie omologhe prese in considerazione non solo aumenta il numero degli atomi di idrogeno per molecola, bensì anche il numero degli atomi di carbonio legati fra di loro, il peso molecolare, il punto di ebullizione etc. L'aumento del coefficiente molecolare di assorbimento in quella speciale posizione dello spettro avrebbe potuto quindi, in certo qual modo, dipendere da altre caratteristiche del sistema che parallelamente procedevano in aumento coll'aumentare del numero degli atomi di idrogeno legati al carbonio per molecola.

Per poter decidere in tale incertezza ho iniziato una serie di ricerche su un certo numero di composti in cui alla variazione del numero di atomi di idrogeno legati al carbonio corrispondevano o la costanza o variazioni in senso inverso degli altri fattori più sopra considerati.

Si presentavano bene a questo scopo idrocarburi alifatici alogeno sostituiti aventi tutti lo stesso numero di atomi di carbonio per molecola ed in cui variasse il numero degli idrogeni sostituiti.

Ecco tali composti studiati:

Bromuro di etile	C_2H_5Br	Percloro etilene	C_2Cl_4
Bromuro di etilene	$C_2H_4Br_2$	Tetracloroetano	$C_2H_2Cl_4$
Bicloruro di etilene	$C_2H_2Cl_2$	Pentacloroetano	C_2HCl_5
Tricloruro di etilene	C_2HCl_3	Esacloroetano	C_2Cl_6

Tutti questi composti sono bicarbonici, il loro peso molecolare, il loro punto di ebollizione diminuice in ciascuna serie coll'aumentare

del numero di atomi di idrogeno per molecola inversamente a quanto accadeva nelle serie di composti precedentemente esaminati. Se il massimo di assorbimento a 3,5 μ circa è imputabile ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno legati ad atomi di carbonio, dovevamo anche qui attenderci la diminuzione del coefficiente molecolare di assorbimento colla progressiva sostituzione degli idrogeni legati al carbonio fino all'annullarsi del coefficiente stesso nei composti in cui gli atomi di idrogeno della molecola sono totalmente sostituiti.

Riguardo alla provenienza come alle garnazie di purezza dei prodotti esaminati posso riferire quanto segue:

Il bromuro di etile ed il bromuro di etilene provenivano dalla Ditta Carlo Erba di Milano; vennero rettificati su cloruro di calcio secco raccogliendo le porzioni che distillavano alla temperatura costante e caratteristica per ciascun composto come risulta dalla seguente tabella:

Composti	p. di ebollizione	pressione m/m	Indice di rifraz. t°	n_D
Bromuro di etile	38°,2 — 38°,5	759	20°	1,4212
Bromuro di etilene	129 — 129,5	761	20°	1,5380

Gli altri composti mi vennero gentilmente offerti dalla Ditta Seves e Pastori di Milano (Via Tonale, 20) che ringrazio vivamente.

I prodotti venivano più volte rettificati su cloruro di calcio raccogliendo le porzioni che distillavano alla temperatura più vicina a quella indicata nella bibliografia per ciascun composto. L'esacloroetano (composto solido alla temperatura ordinaria) venne purificato per sublimazione.

Nella seguente tabella sono riportate le temperature a cui distillavono le frazioni raccolte.

Composti	p. eblliz. trovato	pressione
Bicloruro di etilene (trans)	59°.5 — 60°.1	753 m/m
Tricloruro di etilene	87° — 87°.3	»
Pecloruro di etilene	119° — 120°	»
Tetracloro etano (simm.)	145° — 146°	»
Pentacloro etano	159° — 160°	»

Nella tabella seguente sono invece segnate le refratfività molecolari per tutte queste porzioni determinate partendo dagli indici di re-

frazione per le righe del sodio, e riprodotte a fianco delle refrattività calcolate per le stesse sostanze ([1]).

Composti	M_D	
	Calcolato	Trovato
Bicloruro di etilene (trans)	20.70	20,31
Tricloruro di etilene	20,57	20,59
Percloruro etilene	30,438	30,40
Tetracloro etano	30,90	30,62
Pentacloro etano	35,77	35,60

L'esacloroetano venne esaminato in soluzione nel percloro etilene.

Tutti questi composti vennero studiati col solito dispositivo sperimentale già descritto in precedenti lavori.

La larghezza delle fessure spettrometriche corrispondeva ad un angolo di 0° 2′ 52″, l'intensità costante di corrente che alimentava la lampada di Nernst era di 700 milliampères, lo strato liquido esaminato era m/m 0,14.

Ecco i risultati sperimentali espressi col coefficiente molecolare di assorbimento.

λ	C_2H_5Br	$C_2H_4Br_2$	$C_2H_2Cl_2$	C_2HCl_3	$C_2H_2Cl_4$	C_2HCl_5
3,150	0,965	—	—	0,293	0,150	0,0685
3,23	1,18	0,542	0,506	0,3715	0,315	0,1935
3,315	1,52	0,672	0,643	0,452	0,458	0,290
3,400	1.73	0,775	0,743	0,535	0,578	0,400
3,435	1,845	0,891	0,803	0,586	0,648	0,466
3,48	1,94	0,943	0,835	0,621	0,680	0,487
3,51	*2,01*	*1,023*	*0,849*	*0,638*	*0,695*	*0,497*
3,55	1,99	1,00	0,835	0,621	0,684	0,484
3,58	1,93	—	0,79	0,570	0,668	—
3,620	1,877	—	0,706	0,501	0,598	0,435
3,655	1,702	—	0,612	0,4355	0,560	—
3,695	1,54	—	0,506	0,355	0,518	0,326

Il massimo di assorbimento è presentato costantemente da questi composti a μ 3,51 (Indici di Langley).

Nella seguente tabella son riferite le lunghezze d'onda che corrispondono a tale posizione impiegando invece gli indici di Rubens e di Paschen:

([1]) I dati calcolati vennero ricavati colle tabelle di Auwers e Boennecke (Springer 1924 Berlino.

Langley	Rubens	Paschen
3,51	3,405	3,548

Iklè [2] avea osservato il massimo di assorbimento del bromuro di etile a 3,435 μ e Coblentz [3] trova a 3,35 μ la posizione di massimo assorbimento per il bromuro di etilene.

Per ciò che riguarda i composti completamente sostituiti (percloro-etilene $C_2 Cl_4$ e esacloro-etano $C_2 Cl_6$) riproduco uno stralcio del registro delle osservazioni.

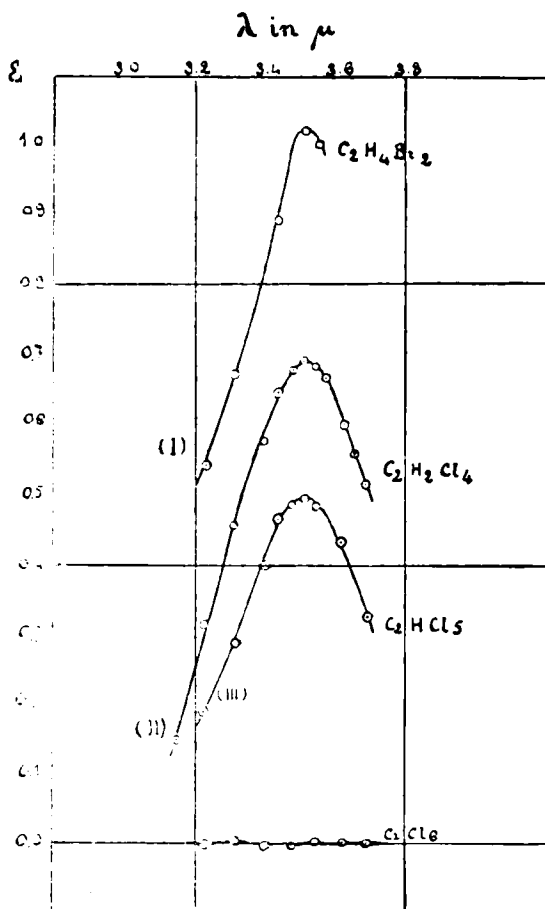



Fig. 1.

([2]) Phys. Zeits. 5, 171 (1904). ([3]) Investig. of infr. etc.

λ in μ	Deviazione del Galvanometro		
	cella vuota (dati corretti par la riflessione ([4]))	cella piena	
		C_2Cl_4	C_2Cl_6 ([5])
3,15	14,7	--	--
3,23	14,4	14.4	14,4
3,315	13,95	14,0	13,95
3,40	13,25	13,20	13,25
3,48	12,50	12,50	12,55
3,55	11,90	11,95	11,90
3.62	11,20	11,20	11,20
3.695	10,55	10.50	10,50

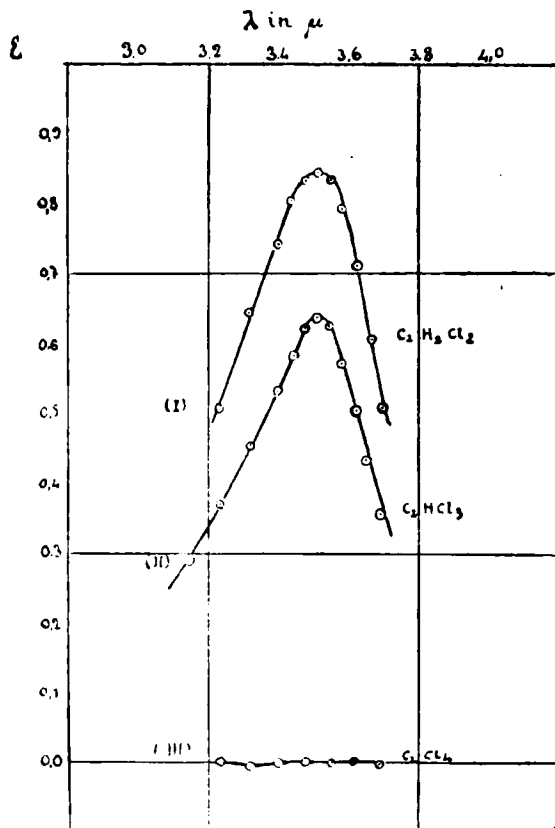



Fig. 2.

([4]) Questa Gazzetta 53, 573 (1923). ([5]) In soluzione al 20 % in C_2Cl_4.

Dunque, nella regione dello spettro ultrarosso presa in considerazione, questi composti che non contengono più idrogeno nella molecola non assorbono affatto le radiazioni (vedi fig. 1 e 2).

Nella tabella seguente sono riprodotti e raggruppati i valori del coefficiente massimo di assorbimento.

Composti	Numero di H per molecola	ε max	Composti	Numero di H per molecola	ε max
C_2H_5Br	5	2,01			
$C_2H_4Br_2$	4	1,02			
$C_2H_2Cl_4$	2	0,695	$C_2H_2Cl_2$	2	0,849
C_2HCl_5	1	0,497	C_2HCl_3	1	0,638
C_2Cl_6	0	0,000	C_2Cl_4	0	0,000

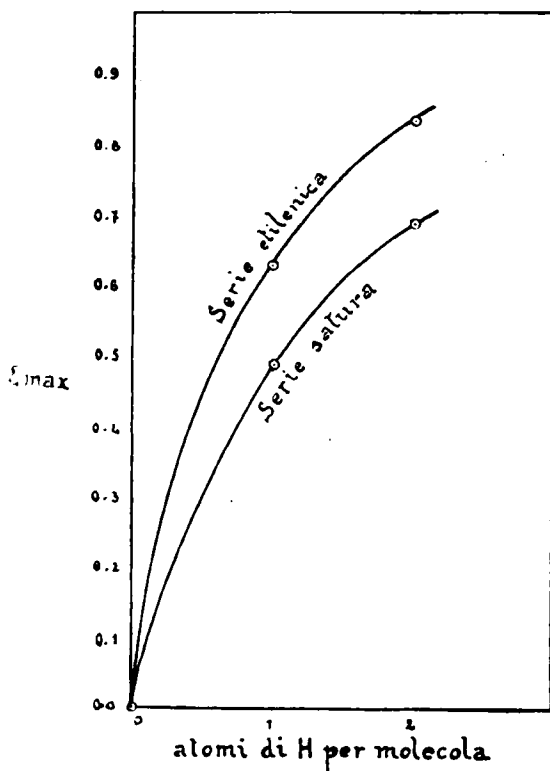



Fig. 3.

In ciascuna delle dne serie la corrispondenza fra la variazione del numero degli atomi di idrogeno e il coefficiente molecolare massimo di assorbimento è perfetta.

I valori dei coefficienti relativi a· sostanze di serie diverse, ma aventi egual numero di atomi di idrogeno, non sono però esattamente eguali. Ciò è conforme ad alcune mie vedute sulla forma delle bande di assorbimento che ho esposto in precedenti lavori ([6]) dove mettevo in relazione la forma della banda di assorbimento colle azioni chimiche intermolecolari delle molecole presenti. Del resto ho già rilevato in precedenti lavori che nella relazione che ci rappresenta l'andamento quantitativo dei coefficienti massimi di assorbimento con il numero di atomi di idrogeno per molecola figura una costante che varia con una certa regolarità da serie a serie di composti. Nelle fig. 1 e 2 sono riprodotte le curve di assorbimento delle sostanze studiate in questa nota. L'andamento dei coefficienti massimi di assorbimento col variare del numero degli atomi di idrogeno per molecola è invece riprodotto nella fig. 3.

Tengo però a rilevare come a parità di numero di atòmi di idrogeno il composto a punto di ebollizione più basso è quello che presenta un assorbimento maggiore.

Eomposti	Numero di atomi di H per molecola	pto di ebollizione a 760 m/m	ε max
$C_2H_2Cl_4$	2	145°,5	0,695
$C_2H_2Cl_2$		60°,2	0,849
C_2HCl_5	1	159°,5	0,497
C_2HCl_3		87°	0,638

Credo quindi di aver portato un notevole contributo alla risoluzione del quesito propostomi in questa nota i cui risultati convalidano l'ipotesi già esposta. Ed invero il fatto che l'idrogeno legato direttamente al carbonio si manifesti qualitativamente e quantitativamente nella banda di assorbimento dello spettro ultrarosso avente il massimo a 3,5 μ si potrà spiegare ammettendo che questa banda corrisponda a

([6]) Questa Gazzetta 53, 573 (1923).

variazioni del numero quantico di oscillatori costituiti da atomi di idrogeno che vibrano attorno alla posizione di equilibrio loro imposta dal legame degli stessi con atomi di carbonio nella molecola.

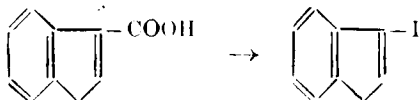
Su altre caratteristiche della forma delle bande di assorbimento dei composti esaminati riferirò in una prossima nota.

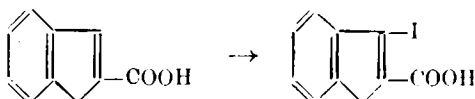
Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Dicembre 1924.

PIERONI A. e NOCENTINI Dino. — Derivati iodurati pirrolici e loro comportamento con l'acido nitrico.

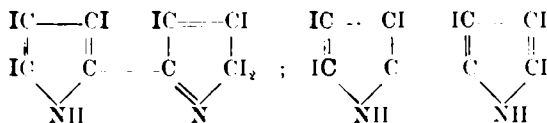
Dopo le ricerche di Ciamician sul iodolo nella letteratura non si trovano che poche notizie a proposito dei derivati iodurati pirrolici. A noi invece è sembrato opportuno, specialmente data l'importanza dei composti contenenti il nucleo pirrolico e la probabilità che presentano i loro derivati alogenati di servire come prodotti di sintesi, di estendere le ricerche sopratutto sui derivati iodurati, tanto più che questi ultimi potrebbero avere un non piccolo interesse fisiologico, se si pensa che derivati iodurati pirrolici furono riscontrati nella glandola tiroide.

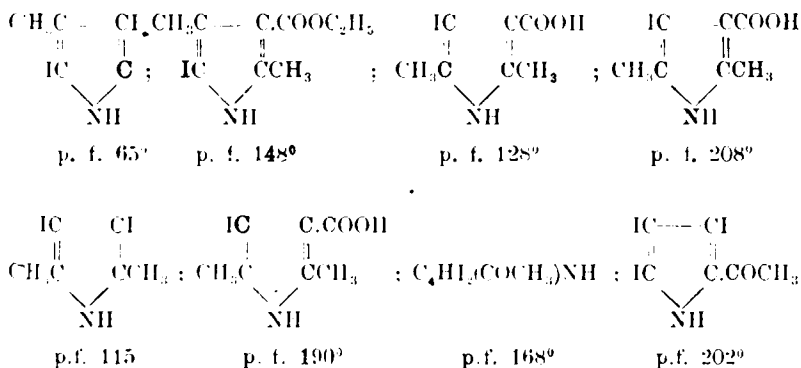
E' noto che facendo agire lo iodio sull'indolo e sul metilindolo in soluzione acquoso alcoolica molto diluita, in presenza di alcali, si ottengono dei derivati monoiodurati, in cui lo iodio entra in posizione β. Noi abbiamo ottenuto lo stesso derivato monoiodurato dell'indolo, partendo invece dall'acido β-indolcarbonico; questo, trattato con potassa e iodio, svolge anidride carbonica e dà il β-iodoindolo:

—COOH → —I

Trattando invece l'acido α- indolcarbonico, si ottiene l'acido β-iodo-α-indolcarbonico:

—COOH → —I —COOH

E' stato pure ottenuto un biioduro cristallino bruno per l'azione dello iodio, in soluzione eterea, sul 3-diazo-2-metilindolo.

Recentemente furono studiati da uno di noi i derivati iodurati dell'acido α-pirrolcarbonico e del pirrolo; questi con iodio, in presenza di eccesso di alcali, diedero insieme a iodolo, l'eptaiododipirrile e l'esaiododipirrile:

```
IC——CI   IC===CI         IC — CI     IC — CI
‖    ‖   |     |         ‖    |      ‖    ‖
IC   C —— C    CI2   ;   IC   C      C    CI
  \ /      \\ /            \ /        \ /
  NH         N             NH         NH
```

Proseguendo questi studi, siamo riusciti a preparare i composti

```
CH3C — CI . CH3C — C.COOC2H5       IC      CCOOH        IC      CCOOH
‖       |     ‖      ‖             ‖       ‖            ‖       ‖
IC      C ;  IC      CCH3      ;  CH3C     CCH3    ;   CH3C     CCH3
  \    /       \    /                \    /               \    /
   NH           NH                    NH                   NH
p. f. 65°    p. f. 148°            p. f. 128°            p. f. 208°

   IC     CI            IC     C.COOH                              IC —— CI
   ‖      ‖             ‖      ‖                                   ‖     ‖
CH3C      CCH3  ;  CH3C       CCH3   ;  C4HI3(COCH3)NH  ;  IC      C.COCH3
    \    /             \    /                                \    /
     NH                 NH                                    NH
  p.f. 115           p. f. 190°           p.f. 168°          p.f. 202°
```

seguendo un metodo generale, che dopo diversi tentativi, è risultato il migliore. Il prodotto di partenza, che generalmente è l'acido bicarbossilico corrispondente al iododerivato che si vuol ottenere si scioglie in forte accesso di una soluzione concentrata di carbonato sodico, riscaldando leggermente, se occorre; alla soluzione limpida così ottenuta, raffreddata completamente, si aggiunge goccia a goccia, agitando, la quantità voluta di una soluzione normale di iodio in ioduro potassico. In tal modo i prodotti monoiodurati acidi rimangono sciolti e si separano da piccole quantità del derivato biiodurato che sempre si forma insieme ad essi, per filtrazione: quindi si precipitano dalla soluzione alcalina, colorata in giallo chiaro, per aggiunta di acido acetico, a volte di acido solforico diluito.

I derivati biiodurati precipitano subito nella soluzione alcalina, appena aggiunta la quantità voluta di iodio.

I derivati iodurati così ottenuti, cristallizzati più volte dall'alcool metilico o dall'alcool etilico a seconda della loro diversa solubilità nei due solventi, si ottengono abbastanza puri così da dare risultati soddisfacenti all'analisi.

Riguardo alla purificazione degli acidi monoiodurati si è osservato un fatto di notevole importanza: quando cerchiamo di cristallizzare questi prodotti dai diversi solventi, essi si alterano in modo tale da presentare notevoli abbassamenti del loro punto di fusione; siccome l'impurezza è sempre costituita dalla presenza di tracce del derivato che va formandosi per eliminazione del carbossile, il miglior metodo per ottenere questi acidi iodurati allo stato puro è quello di scioglierli in un leggero eccesso di potassa e precipitarli nuovamente con acido solforico.

Riguardo alle proprietà di questi composti, vi è da notare che la αβ-dimetil-α'β'-diiodopirrolo è poco stabile, tanto che a 65° si decompone, annerendo; però usando delle precauzioni, si riesce a cristallizzarlo.

Più stabile invece si presenta l'αβ-dimetil-β-carbossietile-α'-monoiodopirrolo, e rispetto all'azione della luce, e rispetto agli alcali. Per la azione di ossidanti come il cloruro ferrico. dà luogo alla formazione di sostanze rosse amorfe.

Quando le posizioni αα' sono ambedue occupate dai metili, si ottengono pure due composti: l'αα'-dimetil-ββ'-diiodopirrolo e l'acido αα'-dimetilpirrol-β-monoiodocarbonico. Il derivato biiodurato è più stabile di quello in posizione αβ già descritto. In essiccatore si conserva abbastanza bene, ma dopo qualche mese si trova anch'esso completamente annerito alla superficie.

Il derivato monoiodurato invece è meno stabile del corrispondente derivato in posizione α: va notato però che l'instabilità di questo prodotto di fronte al primo, è dovuta più che altro alla labilità del carbossile.

La preparazione di questo derivato monoiodurato si fa aggiungendo all'acido bicarbossilico la quantità precisa occorrente di iodio, E' solubile in alcali; dalla soluzione alcalina per aggiunta di acidi diluiti, riprecipita inalterato. Scaldato anche a bassa temperatura si altera e non si scioglie più in alcali; di qui la grande difficoltà di purificarlo per mezzo dei comuni solventi. A 160° si decompone.

Quando all'azoto del nucleo pirrolico è attaccato un gruppo fenilico, si hanno derivati iodurati più stabili. Il fenil-αα'-dimetil-ββ'-diiodopirrolo si ottiene molto puro facendolo cristallizzare più volte a caldo dall'alcool etilico; si ottengono così dei bei cristalli colorati in rosa pallido. che fondono a 115°. Si può conservare in essiccatore, nel vuoto su acido

solforico, per lungo tempo. Trattato con magnesio, sia in soluzione eterea, che in soluzione benzolica, non si hanno reazioni nette; così pure con sodio metallico in soluzione eterea.

L'acido n-fenil-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrolo-β-monoiodocarbonico, ad eccezione di una maggiore stabilità, gode delle stesse proprietà descritte per l'acido corrispondente monoiodurato senza il gruppo fenilico. Lasciato tra carta, dopo qualche tempo colora questa in rosa; sciolto in acido acetico e trattato con una soluzione concentrata di nitrico sodico, non subisce alterazioni.

Di questo acido abbiamo fatto il sale d'argento, sciogliendolo in alcool metilico ed aggiungendo alla soluzione limpida ottenuta nitrato d'argento e qualche goccia di ammoniaca. Caratteristico è il comportamento di questo sale rispetto all'ioduro di potassio: infatti la soluzione ammoniacale trattata con poco ioduro potassico dà un precipitato il quale si ridiscioglie in eccesso di reattivo. Si decompone a 193°.

Facilmente alterabili sono pure i derivati iodurati dell'acetilpirrolo; tanto il diiodoacetilpirrolo che il triiodoacetipirrolo, preparati di recente, si presentano sotto forma di polvere bianca che all'aria si altera; l'alterazione però è molto più sensibile per il diiodoacetilpirrolo, che si tinge in giallo oro. Il diiodoacetilpirrolo trattato con eccesso di iodio, dà il triiodoacetilpirrolo ed anche iodoformio; nelle condizioni normali di esperienza, non reagiscono con la p. bromofenilazossicarbonammide.

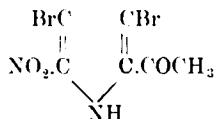
Il triiodoacetilpirrolo reagisce con cloridrato di idrossilammina in soluzione acquoso-alcolica di carbonato sodico, bollito parecchie ore a ricadere. Evaporato l'alcool, si ottiene un prodotto cristallino, che purificato varie volte dal benzolo, si presenta in ciuffetti di aghi setacei, contenenti ancora iodio, che fondono con sviluppo gassoso, annerendo a 172°. Se si distilla la soluzione benzolica nel distillato passa dello iodio, evidentemente per una parziale decomposizione del prodotto.

Tutte queste sostanze devono ancora essere studiate non solo nei rapporti chimici, ma anche dal punto di vista fisiologico, in quanto che è presumibile che il loro interesse in questo campo si presenti anche più grande che non in quello chimico, come più sopra è accennato.

Nitroderivati. — Per ora possiamo affermare che il comportamento che si presenta di maggiore interesse per i composti iodurati da noi preparati e descritti, è quello che si riferisce all'acido nitrico.

Già dal 1882 Ciamician era riuscito a preparare nitroderivati pirrolici anche trattando il bibromodiacetilpirrolo con acido nitrico fumante

a temperatura ordinaria; uno degli acetili viene sostituito dal residuo dell'acido nitrico, e si ottiene:

```
BrC      CBr
 ||      ||
NO2.C    C.COCH3
    \   /
     NH
```

Per azione di nitrato d'etile in presenza di sodio metallico sul pirrolo e sul dimetilpirrolo sono stati preparati da **Angeli**:

```
HC —— C.NO2              CH3.C———C.NO2
||    ||                     |    |
HC    CH       e            HC    CCH3
  \  /                        \  /
   NH                          NH
```

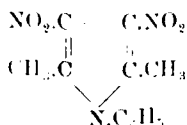
Noi abbiamo studiato l'azione dell'acido nitrico sui derivati iodurati da noi preparati, ottenendo risultati soddisfacenti.

L'acido n-fenil-αα'-dimetilpirrolo-β monoiodocarbonico, aggiunto a piccole porzioni ad acido nitrico concentrato 1,48, agitando, fortemente e raffreddando, si scioglie completamente; alla soluzione nitrica, lasciata in riposo per alcuni minuti si aggiunge acqua dapprima goccia a goccia, quindi diluendo fortemente: si separa un prodotto giallo, che si filtra e si lava con acqua fino a neutralizzazione delle acque di lavaggio. Cristallizzato a caldo dall'alcool etilico, si presenta sotto forma di begli aghi tendenti al giallo; fonde a 205° senza decomporsi non contiene più iodio e non si scioglie più in alcali.

Queste proprietà conducono ad ammettere che le due posizioni β siano state sostituite dai gruppi nitrici.

Lo stesso composto dovevasi allora ottenere trattando l'acido bicarbossilico (ac. n-fenil-αα'dimetilpirrol-ββ'-dicarbonico) in modo identico con acido nitrico: ed infatti, così operando, si è ottenuto un prodotto identico al precedente. Resta quindi stabilita la sua costituzione e trattarsi del seguente composto:

```
NO2.C —— C.NO2
   ||     ||
CH3.C    C.CH3
    \   /
    N.C6H5
```

P. F. 205°.

In altre condizioni di esperienza si ottengono nitroderivati di questo acido pirrolico solubili in alcali facilmente purificabili per cristallizzazione da l'alcool diluito.

L'acido nitrico agisce anche sull'$\alpha\alpha'$-dimetil-$\beta\beta'$-diiodopirrolo; però nelle nostre condizioni di esperienza non ci è stato possibile isolare nessun prodotto definito, ma soltanto delle polveri rosse, amorfe, contenenti ancora iodio, molto probabilmente risultanti dalla condensazione di più nuclei pirrolici. In condizioni differenti di reazione, ossia agendo con acido nitrico diluito ed a temperatura molto bassa, è presumibile che si ottengano derivati nitrici ben definibili e cristallizzabili.

Così, trattando a 0° la soluzione acetica dell'etere dell'acido $\alpha\alpha'$-dimetilpirrol-$\beta\beta'$-dicarbonico con acido nitrico e versando subito dopo in acqua il prodotto di reazione, si ottiene una sostanza cristallizzata in begli aghi che, purificati, fondono a 167 168° senza decomposizione. Mentre, se si tratta lo stesso prodotto con acido nitrico della densità 1,45, il prodotto di reazione lasciato a sè per una diecina di minuti, quindi versato in acqua, dà un olio colorato in giallo rosso, che non ci è riuscito di far cristallizzare.

Anche il triiodoacetilpirrolo reagisce con acido nitrico concentrato; neutralizzata la soluzione nitrica con carbonato sodico ed estratta con etere, per evaporazione del solvente dalla soluzione eterea ottenuta. si ha un residuo cristallino il quale, messo su piastrina e lavato con benzolo. si decompone senza fondare, scaldato sino a 225°. Il prodotto contiene ancora iodio.

Queste ricerche, che sono in relazione con altre intraprese da uno di noi già da alcuni anni allo scopo di giungere ad una chiara comprensione sul comportamento del pirrolo e più che tutto della sua facilità di condensarsi per dare dei prodotti complessi sotto l'azione di ossidanti, sono soltanto iniziate così che di alcuni composti si sono dovuti dare unicamente pochi caratteri fisici e questo solo per avere un titolo di precedenza su altri che si occupano di argomento affine, ma dato il grande interesse che esse presentano ci riserviamo di completarle. Intanto possiamo rilevare dai risultati ottenuti, oltre a quelli già messi in evidenza sulla stabilità più o meno grande dei derivati iodurati pirrolici e sulla facilità di ottenere da questi. prodotti di condensazione; che per azione dell'acido nitrico, mentre i bromoderivati pirrolici non permettono la sostituzione dell'alogeno col nitro gruppo, questa sostituzione avviene con grande facilità per i derivati iodurati.

PARTE SPERIMENTALE.

αβ-dimetil-αβ-diiodopirrolo

```
CH3C——CI
 ||    ||
 IC    CCH3
   \  /
    NH
```

Preparazione. — L'iodurazione dell'acido αβ-dimetilpirrol-αβ-dicarbonico avviene molto bene in ambiente alcalino per aggiunta di una soluzione normale di iodio. A gr. 1 8 di acido si aggiunge un eccesso (gr. 2 circa il doppio) della quantità calcolata di carbonato sodico sciolto in poca acqua, si diluisce ancora con acqua e nella soluzione limpida così ottenuta si versano goccia a goccia per mezzo di una buretta e agitando fortemente, 46 cc. di una soluzione normale di iodio, preparata sciogliendo gr. 17,2 di ioduro potassico in acqua e quindi aggiungendo gr. 12,7 di iodio metallico finamente polverizzato. Si ottiene così un bel precipitato, di un colore rosso scuro, che si filtra subito. Il prodotto, lasciato asciugare tra carta, si fa cristallizzare dall'etere appena indiepidito; per un riscaldamento ulteriore il prodotto si altera. L'etere, per evaporazione spontanea. lascia un prodotto cristallino, che si decompone a 65°.

Iodio. (Metodo Carius):

trov. %: I 72,81.

per $C_6H_7I_2$ calc. : 73,20.

αβ-dimetil-β-etiletere-α-monoiodopirrolo

```
CH3.C——C.COOC2H5
  ||    ||
  IC    CCH3
    \  /
     NH
```

Preparazione. — Gr. 1 di acido αβ-dimetilpirrolcarbonico-β-etiletere si sciolgono in una soluzione acquosa di potassa caustica (la quantità calcolata lievemente in eccesso: gr. 0,8), si aggiungono circa 150 cc. di acqua, fino cioè ad avere una soluzione limpida e vi si versa goccia a goccia, agitando, la quantità calcolata (10 cc.) di una soluzione normale di iodio. Dopo breve riposo si filtra alla pompa, e si stende tra carta.

Si è provato a tare cristallizzare il prodotto iodurato così ottenuto dall'acido acetico, ma in questo solvente è troppo solubile. Cristallizza molto bene dall'alcool metilico a caldo; dopo raffreddamento si aggiunge poco per volta e agitando pochissima acqua e si lascia in riposo; precipita così il prodotto puro, cristallizzato in begli aghetti rosa, che fondono a 148°.

trov. %: I 42,92.

per $C^9H_{12}O_2I$ cale. : 43,34.

Proprietà. — Il prodotto non reagisce con potassa caustica, poichè, lasciato con questa per una notte, è rimasto inalterato.

Questo prodotto iodurato, sospeso in alcool diluito e trattato con cloruro ferrico a b. m, caldo si colora intensamente in rosso; questo liquido, acidificato con acido solforico diluito ed estratto con etere colora questo di un bel rosso. Data la piccola quantità di prodotto che avevamo a disposizione non fu possibile separare una quantità apprezzabile di sostanza per evaporazione dell'etere.

αα'-dimetil-ββ'-diiodopirrolo

```
         IC——CI
         ||    ||
     CH3C      CCH3
          \   /
           NH
```

Preparazione. — Gr. 0,5 sostanza si sciolgono nella quantità calcolata (gr. 0,6) di potassa caustica in soluzione concentrata (meglio adoperare un eccesso di potassa) e si aggiunge goccia a goccia e agitando la quantità calcolata (6 cc.) della soluzione di iodio. Dopo breve riposo si filtra su filtro comune, si lava con acqua fino a che le acque di lavaggio non presentano più reazione alcalina, si asciuga tra carta e si fa cristallizzare dall'alcool etilico, intiepidendo leggermente. Per raffreddamento si separa il prodotto biiodurato, cristallino, di un colore rosso. Si filtra alla pompa, si lava e si mette in essiccatore su acido solforico nel vuoto. P. f. 134°.

trov. %: I 72,25.

per $C_6H_7I_2N$ calc. : 73,19.

Si è tentato di preparare questo prodotto biiodurato per iodurazione diretta dell'etere dietilico dell'acido αα'-dimetilpirrol-ββ'-dicarbonico, ma procedendo in tal modo si ottiene un rendimento molto basso data la poca solubilità dell'etere in potassa.

Comportamento con acido nitrico. — Si scioglie in acido acetico a freddo, si filtra se occorre e si aggiungono goccia a goccia nella soluzione acetica 3 cc. di acido nitrico concentrato per 0, 5 di sostanza; l'operazione si compie abbastanza rapidamente, agitando e raffreddando con acqua. La soluzione acetica assume un colore rosso scuro; dopo alcuni minuti si versa in acqua: si ottiene un precipitato giallo bruno che, raccolto su filtro, si lava con acqua sino a eliminazione degli acidi e dello iodio. È solubile nell'alcool e negli alcali; dalla soluzione alcoolica per evaporazione e dalla soluzione alcalina, per acidificazione con acido solforico diluito, precipitano delle polveri amorfe.

Acido $\alpha\alpha'$-dimetilpirrol-$\beta\beta'$-monoiodocarbonico.

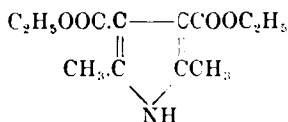
Preparazione. — Gr. 0,5 di acido $\alpha\alpha'$-dimetilpirrol-$\beta\beta'$-dicarbonico si sciolgono in eccesso di soluzione al 20 % di carbonato sodico (circa 20 cc.), si aggiunge poca acqua, si scalda leggermente per facilitare la soluzione, e dopo raffreddamento si filtra. Al filtrato limpido, si aggiunge goccia a goccia e agitando la quantità calcolata di una soluzione normale di iodio per avere il derivato monoiodurato (5 cc.). In seno al liquido si forma una piccola quantità di precipitato, costituito dal derivato biiodurato si filtra parecchie volte su filtro comune fino ad ottenere una soluzione limpida. Da questa soluzione si precipita il derivato monoiodurato con acido solforico diluito al 20 %, versandolo poco per volta e agitando. fino a reazione acida; se il liquido assume una colorazione rossa bruna, si decolora aggiungendo un po' di bisolfito potassico. Si filtra su filtro comune, si lava con molta acqua, si asciuga tra carta e si fa cristallizzare dall'alcool metilico diluito a caldo. Si lascia raffreddare. Il prodotto fonde a 162°, decomponendosi.

trov. %: I 47,11.

per C_7H_8NI calc. : 47,92.

Comportamanto con acido nitrico. — Gr. 1 di acido si aggiungono a piccole porzioni a due o tre cc. di acido nitrico concentrato agitando e raffreddando con acqua. Dopo breve riposo, la soluzione nitrica viene gettata in acqua; la soluzione acquosa contenente il prodotto di reazione, si addiziona di bicarbonato sodico, fino a renderne debolissima l'acidità; estratta quindi con etere, per evaporazione del solvente dalla soluzione eterea ottenuta, rimane un residuo cristallino il quale, tenuto su piastrina diversi giorni, e ricristallizzato dall'alcool si presenta sotto forma di aghi setacei che fondono a 125°.

Anche l'etere:

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC.C\text{——}CCOOC_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ CH_3.C \quad CCH_3 \\ \diagdown \diagup \\ NH \end{array}$$

reagisce con l'ac. nitrico. Infatti se si scioglie l'etere in acido acetico glaciale e si aggiunge acido nitrico concentrato goccia a goccia, agitando e raffreddando in ghiaccio, la soluzione così ottenuta versata subito in acqua, dà un olio giallo rosso che, dopo riposo di una notte, si trova cristallizzato in begli aghi. Questi, raccolti su filtro e ricristallizzati dall'alcool fondono a 167-168° senza decomporsi. Ci riserviamo in seguito di studiare la composizione ed il comportamento di questi prodotti di reazione.

Fenil-αα'-dimetil-ββ'-diiodopirrolo

$$\begin{array}{c} IC \text{ - } CI \\ \| \qquad \| \\ CH_3.C \quad CCH_3 \\ \diagdown \diagup \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

Preparazione. Gr. 0,8 di acido fenil-αα'-dimetilpirrol-ββ'-dicarbonico si sciolgono in una soluzione concentrata di potassa caustica (un leggero eccesso della quantità voluta); tenendo continuamente agitato, il prodotto si scioglie anche a freddo. Alla soluzione limpida ottenuta si aggiungono goccia a goccia, agitando 7 cc. (cioè un leggero eccesso) di una soluzione nrmale di iodio. Il liquido diventa dapprima gialliccio, mentre si forma un precipitato molto fine che, dapprima giallo, passa poi al rosso. Il prodotto iodurato così ottenuto, filtrato e lavato con poche gocce di potassa, si fa cristallizzare dall'alcool metilico. Per successive cristallizzazioni da questo solvente si ottiene il prodotto puro, esente dal derivato monoiodurato, che fonde a 115°.

trov. %: I 59,46.

per $C_{12}H_{11}NI_2$ calc. : 60,04.

Proprietà. — Il fenil-αα'-dimetil-ββ'-diiodopirrolo non reagisce, nelle condizioni normali di esperienze, cioè con etere secco a ricadere, con magnesio; anche facendo l'operazione in presenza di benzolo, il prodotto resta inalterato.

Comportamento con acido nitrico. — Il prodotto si scioglie a caldo in poco acido acetico; la soluzione raffreddata completamente si

aggiunge in modo rapido ad acido nitrico concentrato, agitando per ottenere il prodotto finamente suddiviso. La soluzione nitrica, per aggiunta di acqua, dà luogo alla separazione di un bel prodotto di un colore giallo rosso; travasando la soluzione nitrica da un tubo di saggio all'altro, si osserva una bella colorazione azzurra ai bordi dei tubi. Per purificazione dai comuni solventi, si ottengono delle polveri rosso scure amorfe.

Acidofenil-αα'-dimetil-ββ'-monoiodocarbonico

$$\begin{array}{ccc} IC & — & C.COOH \\ \| & & \| \\ CH_3C & & CCH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.C_6H_5 & \end{array}$$

Preparazione. — Gr. 2,5 di acido fenil-αα'-dimetilpirrol-ββ'-dicarbonico si sciolgono in eccesso di una soluzione di carbonato sodico al 20 %, diluendo con poca acqua, e aggiungendo goccia a goccia e agitando la quantità calcolata di iodio per avere il monoderivato un po' in difetto (18 cc.). Si filtra quindi parecchie volte per separare una piccola quantità di precipitato bianco formatosi (composto biiodurato) fino ad ottenere una soluzione limpida, di un colore giallo chiaro. Da questa soluzione si precipita il derivato monoiodurato con acido acetico fino a netta acidità; si aggiunge pure un po' di acido solforico, non tanto da rendere azzurra una cartina al rossocongo, per completare la precipitazione, e qualche decigrammo di bisolfito sodico per decolorare la soluzione. Dopo breve riposo si filtra, si lava con acqua finchè le acque di lavaggio non presentano più reazione acida, e si mette il precipitato tra carta, lasciandolo asciugare. Quando il prodotto è ben secco, si polverizza e si fa cristallizzare dall'alcool metilico a caldo; per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa un bellissimo prodotto in cristalli bianchi, lucenti che fondono a 175°.

Purificazione. — Siccome questo prodotto si ottiene impuro per tracce del derivato biiodurato si purifica sciogliendo l'acido in un leggero eccesso di carbonato sodico a caldo; dopo raffreddamento completo si filtra e il filtrato, limpido, si acidifica con acido solforico.

Il precipitato così ottenuto, filtrato e lavato con acqua, fonde con decomposizione a 190°.

trov. %: I 36,93.

per $C_{13}H_{12}NO_2I$ calc. : 37 24.

Proprietà. — E' poco solubile a freddo in benzolo, etere e alcool e tentando di cristallizzarlo da questi solventi a caldo, il prodotto si

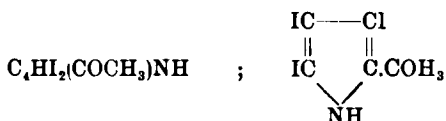
altera completamente. E' solubile in alcali; dalla soluzione alcalina, per aggiunta di acidi diluiti, riprecipita inalterato. Lasciato molto tempo a contatto con carta, colora questa in rosa. Nelle condizioni normali di esperienza (soluzione acetica) il prodotto non reagisce con una soluzione concentrata di nitrito sodico. Il suo comportamento verso l'acido nitrico è descritto più avanti.

Sale d'argento. — Una piccola quantità di quest'acido, sciolto in alcool metilico addizionato di nitrato d'argento e di qualche goccia di ammoniaca, dà un bel precipitato bianco costituito dal corrispondente sale d'argento, solubile in eccesso di ammoniaca. La soluzione ammoniacale trattata con poco ioduro potassico dà un precipitato solubile in eccesso di ioduro di potassio.

Questo sale si decompone a 192°.

Diiodoacetilpirrolo e triiodoacetilpirrolo.

$C_4HI_2(COCH_3)NH$;

```
IC——CI
||    ||
IC    C.COH3
  \  /
   NH
```

Preparazione. — Trattando l'acetilpirrolo in soluzione acquoso-alcalina per carbonato sodico con le quantità calcolate di iodio, precipitano due prodotti a punto di fusione 168° l'uno e 202° l'altro. Il primo alla analisi risulta essere diiodoacetilpirrolo; l'altro, invece, risulta essere il triiodoacetilpirrolo.

Si separano per la diversa solubilità in alcool (il meno solubile è il triiodoacetilpirrolo); entrambi preparati di recente si presentano sotto forma di polvere bianca, cristallina, che all'aria si altera; l'alterazione però è molto più sensibile per il diiodoacetilpirrolo che si tinge in giallo oro.

Analisi del diiodoacetilpirrolo

trov. %: H 1,81.
per $C_6H_5NOI_2$ calc. : 1,38.

Analisi del triiodoacetilpirrolo

trov. %: C 15,21; 14,89; H 1,14; 1,00.
per $C_6H_4ONI_3$ calc. : 14,81; 0,82.

Proprietà. — Il diiodoacetilpirrolo trattato con eccesso di iodio dà iodoformio in tracce e il triiodoacetilpirrolo. Il triiodoacetilpirrolo e il diiodoacetilpirrolo, nelle condizioni normali di esperienza, non reagiscono con la p.bromofenilazossicarbonammide.

Comportamento con acido nitrico. — Gr. 0,4 di prodotto aggiunti poco per volta a circa 5 cc. di acido nitrico concentrato, danno una soluzione limpida, dalla quale, dopo riposo, si separa una polvere amorfa, giallo chiara. Per aggiunta di carbonato sodico, appena la soluzione diventa alcalina, si separa un prodotto scuro, solubile in etere; si estrae con etere (in tal modo la soluzione torna gialla) e le soluzioni eteree riunite si concentrano per distillazione. Il residuo, cristallino, messo su piastrina e lavato con benzolo, si decompone senza fondere, scaldato sino a 225°. Il prodotto contiene ancora iodio.

Comportamento con idrossilammina. — Il triiodoacetilpirrolo reagisce con cloridrato di idrossilammina (circa 4 volte il calcolato) in soluzione acquoso-alcalina e carbonato sodico, bollito parecchie ore (circa 12) a ricadere. Diluita la soluzione alcoolico-acquosa con acqua, dà un intorbidamento bianco; il liquido torna limpido per riscaldamento.

Evaporato l'alcool, dal liquido acquoso si separa una sostanza incolora d'aspetto vetroso, mista a piccole quantità di cristallini. Lasciate a sè, il prodotto cristallino va aumentando sino ad ottenere una piccola quantità di una sostanza di aspetto resinoso, frammista ad una sostanza cristallina; si riprende con benzolo: per successive cristallizzazioni da questo solvente si ottiene un bel prodotto bianco cristallizzato in ciuffetti di aghi, setacei, contenente ancora iodio. Fonde con sviluppo gassoso, annerendo, a 172°. Se si distilla la soluzione benzolica, nel distillato passa dello iodio evidentemente per una parziale decomposizione del prodotto.

Comportamento con acido nitrico dell'acido-$\alpha\alpha'$-dimetilpirrol-$\beta\beta'$dicarbonico. — Aggiunto a piccole quantità ad acido nitrico concentrato (densità = 1,4), agitando e raffreddando fortemente, si scioglie solo dopo molto tempo; la soluzione nitrica, lasciata evaporare spontaneamente su calce dà un residuo costituito da bei cristalli bianchi, che fondono a 115° senza decomposizione.

Fenil-αα'-dimetil-ββ'-dinitropirrolo

$$\begin{array}{ccc} NO_2.C- & & CNO_2 \\ \| & & \| \\ CH_3C & & C.CH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N.C_6H_5 & \end{array}$$

Preparazione. — Gr. 5 di acido fenil-αα'-dimetilpirrol-ββ'-dicarbonico si sciolgono in un forte eccesso di acido nitrico concentrato d. 1,48 (30 cc.) aggiungendoli poco per volta, agitando e raffreddando. Dopo riposo di circa un quarto d'ora, si mette la soluzione nitrica in ghiaccio e si aggiunge acqua, dapprima goccia a goccia e agitando, quindi diluendo fortemente. Si separa cosi un bel prodotto giallo, che si filtra alla pompa o anche su filtro comune, si lava con acqua fino a neutralità delle acque di lavaggio e si mette ad asciugare tra carta. Cristallizzato a caldo dall'alcool etilico, si presenta in begli aghi lucenti, tendenti al giallo oro che fondono a 205° senza decomporsi. Il prodotto cosi ottenuto non contiene iodio e non si scioglie in potassa.

trov. %: N 16,12.

per $C_{12}H_{11}N_3O_4$ calc. : 16,09.

Questo prodotto si ottiene parimenti bene anche partendo dall'acido fenil-αα'-dimetilpirrol-ββ'-monoiodocarbonico, trattandolo con acido nitrico concentrato in identiche condizioni.

Firenze. — R. Università, Laboratorio di Chimica Organica. Ottobre 1924.

KORCZYNSKI A. e KIERZEK L. — Sui catalizzatori per la sintesi degli indoli secondo Fischer.

Dopo aver constatato che la fenilidrazina si decompone alla temperatura di 150° in presenza d'una piccola quantità di polvere di Ni, Co, Cu e di sali come $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_2$ e UCl_4 abbiamo proseguito i nostri saggi sui derivati della fenilidrazina principalmente sui fenilidrazoni.

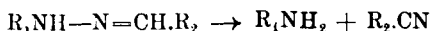
La letteratura mostra che molti altri si sono occupati del fenomeno della decomposizione della fenilidrazina. Walter [1] ha provato che si

[1] J. prakt. chem., (2). 53, 471 (1896).

decompone totalmente quando è riscaldata a 300° in autoclave per qualche ora, formando il benzene, l'anilina, NH_3 e N. Chattavay ed Alderidge ([2]) hanno studiato una decomposizione lenta alla temperatura ordinaria e Berthelot e Gaudechon ([3]) la decomposizione sotto l'azione di raggi ultravioletti. Arbusow e Tychwinski ([4]) hanno constatato la decomposizione della fenilidrazina a 150° per l'azione catalitica degli alogenuri del rame.

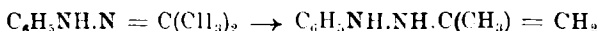
La sintesi dei derivati dell'indolo effettuata da Fischer ([5]) si basa sulla decomposizione dei fenilidrazoni. Gli indoli si formano, com'è noto, dai fenilidrazoni che contengono un gruppo CH_2 e CH_3 in vicinanza del C carbonilico, per fusione con $ZnCl_2$ o riscaldamento con acido cloridrico; la formazione di carbazoli in seguito alla decomposizione di fenilidrazoni di chetoni ciclici ([6]) è una variante della sopradetta sintesi di Fischer. Ci siamo convinti che la medesima sintesi degli indoli si effettua anche per azione catalitica della polvere di metalli come per esempio Co, Ni, Cu e di sali come $NiCl_2$, $CoCl_2$, e molti altri. Arbusow ([7]) aveva già prima osservato che questa reazione s'effettua anche per azione catalitica di alogenuri del rame, ma non soltanto i sali del rame hanno quella proprietà.

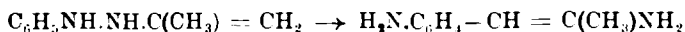
Ci siamo pure occupati specialmente del $NiCl_2$ come fattore catalitico adoperandolo nelle sintesi di alcuni indoli. Abbiamo anche paragonato il rendimento del α.β-dimetilindolo preparato coll'impiego di $NiCl_2$ con quello che forniva $ZnCl_2$ o CuCl e l'abbiamo trovato un po' migliore. L'azione dei metalli era studiata da noi qualitativamente ed è risultata più mite dell'azione dei cloruri. E' lecito supporre che differenti catalizzatori possano in vario modo influire sul processo della decomposizione di fenilidrazoni; così CuCl, secondo Arbusow, decomponendoli forma non solo gl'indoli ma anche i nitrili secondo l'equazione:

$$R_1NH—N=CH.R_2 \longrightarrow R_1NH_2 + R_2.CN$$

Il meccanismo della formazione degli indoli hanno tentato interpretarlo Reddelien ([8]) e Holms ([9]) ammettendo che il fenilidrazone fosse

([2]) Proc. chem. soc., 99, 404 (1911). ([3]) Compt. rend., 152, 377 (1911). ([4]) Giorn. russ. soc. chim., 45, 69 (1912); Chem. Zentr., I, 1415 (1913). ([5]) Ann., 236, 116 (1886); 248, 106 (1888). ([6]) *Drechsel*, J. prakt. chem (2), 38, 69 (1888); *Baeyer* e *Tutein*, Ber., 22, 2184 (1889); Ann., 278, 88 (1894); *Borsche*, Ann. 359, 49 (1908); Ber., 43, 2336 (1910); *Plancher* e *Carrasco*, Rend Accad. Lincei (5) 13, 1, 623 (1904); *Perkin jun.* J. Soc. 85, 419, 428 (1904). ([7]) Ber., 43, 2297 (1910). ([8]) Ann., 388, 165 (1912). ([9]) J. Am. Soc., 44, 1598 (1922).

sottoposto ad una riduzione dando l'anilina e una chetonimmide: questi due composti s'unirebbero formando una fenilimmide p. e. $(CH_3)_2 = = C = NC_6H_5$ che sarebbe ossidata in un derivato dell'indolo. Questa interpretazione non può punto soddisfare e ciò a cagione della successiva ossidazione e riduzione arbitrariamente ammessa, per spiegare la formazione dei prodotti intermedii. La spiegazione di G. M. e R. Robinson ([10]) è più semplice: gli arilidrazoni s'isomerizzerebbero nelle idrazine non sature:

$$C_6H_5NH.N = C(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5NH.NH.C(CH_3) = CH_2$$

e questi composti subirebbero una trasposizione orto-benzidinica:

$$C_6H_5NH.NH.C(CH_3) = CH_2 \longrightarrow H_2N.C_6H_4-CH = C(CH_3)NH_2$$

e scindendo NH_3 darebbero gli indoli.

Secondo la struttura dei fenilidrazoni si possono formare gli indoli isomeri. P. es. dal fenilidrazone dell'acetofenone può soltanto formarsi l'α-fenilindolo, mentre dal fenilidrazone del metiletilchetone sono prevedibili due derivati isomeri, cioè l'α-etilindolo e l'α,β-dimetilindolo, perchè ambedue i gruppi immediatamente vicini al carbonile possono legarsi formando l'anello benzenico. Fischer constatò che ne risultavano ambedue le forme, ma che la quantità dell'α-etilindolo era molto più scarsa; secondo le sue ricerche gli indoli α,β-sostituiti non tingono una scheggia di abete, mentre Sajuro Kuroda ([11]) afferma che il metilinonilindolo mostrava quel fenomeno. Finora non abbiamo ancora studiato la cagione della sopradetta contradizione avendo cominciato le nostre esperienze coi fenilidrazoni che sono capaci di produrre gli indoli monosostituiti nel nucleo pirrolico.

Per mezzo di $NiCl_2$ abbiamo preparato i seguenti indoli: il 2 parametossifenilindolo, il 2-paraossifenilindolo, il 2-parametossifenil-5-metossiindolo e il 2-fenil 5-metossiindolo. Abbiamo anche corretto i dati inesatti sulle proprietà del β-pentilindolo notate nella letteratura ed abbiamo constatato che $NiCl_2$ come catalizzatore dirige la reazione in un altro modo che CuCl, usato da Arbusow.

Estendendo i nostri saggi ai fenilidrazoni sostituiti in posizione para abbiamo trovato, che i p alogenofenilidrazoni non forniscono gli indoli, ma subiscono una profonda decomposizione, analogamente alle

([10]) J. chem. soc. 113, 639 (1918); 125, 827 (1924). ([11]) Journ. Pharm. Soc. Japon., 493 (1923).

osservazioni fatte da Bamberger e Sternicki sui nitrofenilidrazoni ([12]). Poichè tali sostituenti come gli alchili e il gruppo ossialchilico non impediscono la condensazione indolica è chiaro, che questo fenomeno deve spiegarsi colle condizioni specifiche di stabilità dei fenilidrazoni. In accordo con questa spiegazione sono le osservazioni raccolte da Biltz e Sieden ([13]) nelle loro ricerche sulla formazione degli osazoni, mediante l'ossidazione di aldofenilidrazoni; essi hanno dimostrato che gli alogeni ed i gruppi NO_2 e OH come sostituenti del resto fenilidrazinico diminuiscono la stabilità dei fenilidrazoni, mentre i medesimi sostituenti nel resto aldeidico l'aumentano.

Per isolare gli indoli e caratterizzare questi composti che spesso sono assai instabili li trasformiamo talvolta in picrati ([14]), ma alcuni indoli formano picrati instabili o non ne danno affatto. Abbiamo dunque provato di servirci per questo scopo di derivati picrilici, malgrado che questi composti non possono offrire la comodità dei picrati, basata sulla facile rigenerazione del componente basico. I resultati di questi saggi erano in tanto sfavorevoli in quanto si ottenevano dei composti isomeri, come in caso dell'acetilazione ([15]) per es. dal'α-metilindolo si ottiene due picrilmetilindoli isomeri, che differiscono molto nel p. f. 110° e 225° e la solubilità.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo riscaldato la fenilidrazina a 150-170° con sali anidri come $NiCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$ o con metalli polverizzati come Cu, Fe, Ni, Co, Zn. Al, W, Ti, U, Mo impiegandoli nella quantità di 1 % della fenilidrazina. Circa a 150° cominciano a formarsi delle bolle gazose contenenti NH_3 e nel liquido che distillava abbiamo determinato il benzolo per mezzo della reazione di Arnoldi e Hofmann ([16]). Nel liquido che resta nel vaso di distillazione si trova l'anilina e sostanze resinose. In riguardo alla difficoltà di stabilire le medesime condizioni fisiche (eguaglianza delle dimensioni della polvere) abbiamo constatato soltanto in modo qualitativo, che i metalli liberi esercitano un'azione meno energica dei sali e che fra quelli si manifesta anche una certa gradazione in questo riguardo. Effettuando la decomposizione dei fenilidrazoni dell'acetofenone, dell'aldeide propionica e del metiletilchetone in presenza $NiCl_2$ anidro,

([12]) Ber., 26, 1307 (1893). ([13]) Ann., 324, 310 (1902). ([14]) Ber., 10, 1263 (1877); 32, 2611 (1899); Bull. soc. chim. (4), 3, 924 (1908). ([15]) Ber., 21, 1936 (1888); 22, 1977 (1889); 23, 1359 (1890). ([16]) Ber., 39, 339 (1906).

abbiamo ottenuto i composti già noti, cioè il 2-fenilindolo, il 2-metilindolo e il 2,3 dimetilindolo.

La quantità del $NiCl_2$ era 0,1 gr. per 5 gr. del fenilidrazone e la reazione, che comincia spesso a temperatura più bassa l'abbiamo terminata a 230°. In questo modo abbiamo ottenuto l'α,β-dimetilindolo con 65 % del rendimento teoretico. Adoperando i metalli liberi nelle condizioni corrispondenti, abbiamo ottenuto il medesimo indolo con rendimento seguente: Ni 60 %, Co 55 %, Cu.. 62 %. Per mezzo dei medesimi metalli abbiamo preparato l'α-fenilindolo ed il α-metilindolo con ricavo in media 60 %.

Picril-2-metilindolo. — Si disciolgono in alcool etilico le quantità equimolecolari dell'α-metilindolo e del cloruro di picrile, si aggiunge poi la quantità calcolata di carbonato di sodio e si riscalda all'ebullizione a b. m. a ricadere. La soluzione si colora subito e diviene di color rosso bruno. Dopo mezz'ora la si filtra e si lascia a temperatura ordinaria per 12 ore. Si depositano gli aghetti rossi che danno una polvere ranciata. Dopo cristallizzazione dall'alcool etilico ripetuta due volte fondono a 110°.

trov. %: N 16,47.
per $C_{15}H_{10}N_4O_6$ calc. : 16,37.

Dalle acque madri concentrate si separarono aghetti rossi, che ricristallizzati fondono a 225° e polverizzati sono di color aranciato.

trov. %: N 16,20.
per $C_{15}H_{10}N_4O_6$ calc. : 16,37.

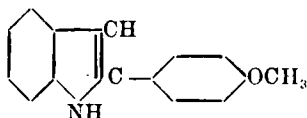
Il picril-2-3-dimetilindolo. — Si separa come i precedenti e cristallizza dall'acetone in aghetti rossi (polvere rosso ciliegia) fondenti a 133-134°.

Fenilidrazone del p-metossiacetofenone. — Gr. 5 di fenilidrazina e gr. 7 di p-metossiacetofenone, preparato secondo Charon e Zemanos [17], vennero riscaldati a b. m. durante 5 minuti. Il prodotto solidificato per raffreddamento venne cristallizzato dall'alcool bollente; il ricavo è quasi teoretico. L'idrazone si scioglie facilmente in alcool o ligroina e si separa in forma di cristalli fogliacei, appena colorati in gialletto, che imbruniscono sotto l'azione della luce ed esposti all'aria si decompongono subito, formando una massa resinosa. Il composto subito disseccato nel vuoto fonde a 142°.

trov. %: N 11,6.
per $C_{15}H_{16}ON_2$ calc. : 11,6.

[17] Compt. rend., 133, 742 (1900).

2-p-metossifenilindolo

$$\text{C}_6\text{H}_4\langle{}^{\text{CH}}_{\text{NH}}\rangle\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$$

Gr. 9 del composto precedente venne riscaldato per mezz'ora a 230 240° con gr. 0,1 di $NiCl_2$. Il prodotto grezzo della reazione era disciolto in benzolo bollente, trattato con nero animale, filtrato e lasciato per cristallizzare alla temperatura ordinaria. Ricristallizzato dal medesimo solvente forma degli aghetti con riflesso argenteo che disseccate esattamente fondono a 228-229°. Il metossifenilindolo è molto solubile nell'alcool e nell'etere, meno in benzene o ligroina e tinge in violetto una scheggia di abete inumidata con acido cloridrico.

trov. %: N 6,2.

per $C_{15}H_{13}NO$ calc. : 6,3.

p-bromfenilidrazone del p metossiacetofenone. La soluzione di gr. 2,5 della p-bromfenilidrazina e gr. 2 del p-metossiacetofenone era riscaldata per alcun tempo a bagno-maria. In seguito a raffreddamento della soluzione si separa l'idrazone in lamelle appena colorate in roseo che sono analizzabili dopo ricristallizzazione dell'alcool. Fonde a 154°.

trov. %: N 8,48; Br 24,6.

per $C_{15}H_{15}ON_2Br$ calc. : 8,5 ; 25,0.

Questo fenilidrazone, riscaldato con una piccola quantità di $NiCl_2$ incomincia a decomporsi a 154° ed a 160° segue una reazione tumultuosa, che si manifesta con energico sviluppo di denso fumo ed innalzamento della temperatura a 275°. Restano i prodotti d'una profondissima decomposizione.

p-metossifenilidrazone dell'acetofenone. — Gr. 5,5 della p-metossifenilidrazina e gr. 4,8 dell'acetofenone si riscaldano a bagno-maria per 5 minuti. Il prodotto solidificato per raffreddamento si lavano con acido acetico diluito e freddo e poi con acqua. Dopo disseccazione lo si distillava a 180-190° sotto pressione di 16-20 mm. Il metossifenilidrazone si presenta in forma d'un olio giallo-oro che si solidifica subito e fonde a 63-64°.

È solubile nell'alcool e per diluizione con acqua cristallizza in lamelle. Sotto l'azione della luce e dell'aria si decompone:

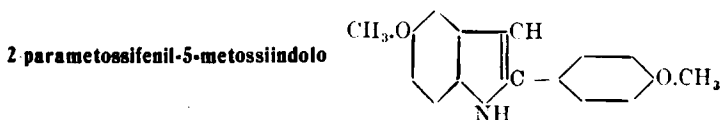
trov. %: N 11.8.

per $C_{15}H_{16}ON_2$ calc. : 11,6.

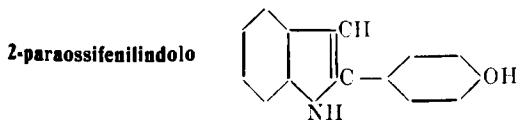
2 fenil-5-metossiindolo. — Abbiamo soltanto constatato in modo qualitativo (legno di abete) che questo composto si forma dal p-metossifenilidrazone sopra descritto sotto l'azione di $NiCl_2$.

p metossifenilidrazone del p-metossiacetofenone. — Gr. 6 del p-metossiacetofenone e gr. 5,5 della p-metossifenilidrazina vennero riscaldati durante 5 minuti a b. m. Il prodotto, che si solidifica dopo raffreddamento, era disciolto in alcool bollente, dal quale si depone in lamelle lucenti gialle, fondenti a 162-163°. Questo composto, che si ottiene in quantità presso che teoretica, è molto sensibile all'azione della luce e dell'aria.

trov. %: N 10,3.
per $C_{16}H_{18}O_2N_2$ calc. : 10,3.

2 parametossifenil-5-metossiindolo

Gr. 2,5 del composto precedente venne riscaldato con gr. 0,1 di $NiCl_2$ prima a 170°, allora, si formano, bollicine d'ammoniaca ed liquido comincia a tingere una scheggia di abete, e poi a 214-220°. Dopo 40 minuti la reazione è terminata; il prodotto venne disciolto nel benzene, filtrato e lasciato a sè per cristallizzare. La cristallizzazione ripetuta due volte rende cristalli lamellari giallici, che riscaldati a 204° imbruniscono e fondono a 213-214°.

trov. %: N 5.7.
per $C_{16}H_{15}O_2N$ calc. : 5,5.

2-paraossifenilindolo

Gr. 5 del fenilidrazone di p-ossiacetofenone e gr. 0,1 di $NiCl_2$ vennero riscaldati a 240° nella quale temperatura la reazione è vivissima. Il prodotto era esaurito con etere in estrattore di Soxhlet — il miglior metodo di separar delle sostanze resinose — trattato con nero animale,

filtrato e cristallizzato per evaporazione del solvente. Da altri solventi non si è potuto cristallizzarlo. Si presenta in lamelle galline, fusibili a 70°, che tingono fortissimamente il legno di abete.

trov. %: N 6,70.

per $C_{14}H_{11}ON$ calc. : 6,7 .

Prodotto della condensazione del p-ossifenilindolo con cloruro della difenilurea. — Gr. 1,73 del p-ossifenilindolo con gr. 2 del cloruro della difenilnrea vennero bolliti in soluzione di piridina anidra per 2 ore. Terminata la reazione il liquido venne versato in acqua gelata; si separò una massa resinosa gialla, che venne disciolta nell'alcool e bollita con nero animale. Dopo filtrazione ed addizione d'acqua si è separato un corpo giallino, amorfo, fusibile a 65°. Si scioglie facilmente nell'alcool metilico ed etilico, nell'acetone e nella piridina, ma tutti tentativi di cristallizzarlo restarono senza effetto.

trov. %: N 6,7.

per $C_{27}H_{20}N_2O_2$ calc. : 6,9.

β-pendilindolo. — Gr. 13 del fenilidrazone dell'enantolo venne riscaldato con gr. 0,15 di polvere di nichel o con gr. 0, 15 di $NiCl_2$ a 220-230° per 30 minuti. Terminata la reazione il prodotto venne sciolto nell'alcool e filtrato. Dopo distillazione dell'alcool il residuo venne distillato a pressione ridotta. La frazione bollente fra 80° e 150° a 18 mm. è un'olio, che non tinge il legno di abete. Contiene l'anilina, come lo mostrano le reazioni coloranti e la reazione isonitrilica, ed essa venne isolata in forma del solfato. Per convincersi se il prodotto contenga il nitrile eptilico, che deve formarsi se la reazione è eseguita secondo Arbusow in presenza di alogenuri del rame, abbiamo bollito una parte del prodotto con acido solforico diluito (3:2 acq.) poi l'abbiamo neutralizzato con $Ba(OH)_2$, esaurito il precipitato con acqua calda e fatto evaporare il liquido per isolare l'eptilato baritico. I resultati furono negativi come anche le prove a preparare un'amide secondo Radziszewski.

La frazione che passa fra 185° e 250° alla pressione di 18 mm. solidifica e fornisce una massa cristallina che tinge vivissimamente il legno di abete.

Il prodotto disseccato sull'argilla porosa e raffreddata, fonde a 46-48° e l'analisi ha fornito 8,6 % N invece di 7,4 %, calcolato pel pentilindolo: il ciò mostra che il pentilindolo è ancora mescolato con anilina. L'abbiamo distillato in corrente di vapore dopo aver aggiunto dell'acido solforico diluito. Al recipiente passa un'emulsione, che raffreddata durante qualche giorno, separa una scarsa quantità di cristalli incolori, fondenti a 54°, che tingono fortemente il legno di abete. Quando è,

sembrato verosimile, trattarsi del β-pentilindolo, abbiamo preparato il picrato d'una quantità più grande della medesima frazione 185-250° che rappresenta 55 % del fenilidrazone preso in reazione. Per questo scopo venne sciolta in benzolo, bollita con nero animale, filtrata e trattata con acido picrico. Dopo l'addizione di ligroina si separa il picrato del pentilindolo in aghetti di color rosso-scuro, che dopo la ricristallizzazione del benzolo e della ligroina fondono a 91-92°.

trov. %: N 13,35.

per $C_{19}H_{20}N_4O_7$ calc. : 13,46.

p-bromfenilidrazone del p ossidibromacetofenone. — Gr. 5 di p-bromfenilidrazina e gr. 7,86 di bromo-p-ossiacetofenone, preparato secondo Nencki e Stöber [18], vennero disciolti in 75 cc. d'alcool e riscaldati durante 5 minuti a b. m. Dalla soluzione diluita con acqua fino ad opalescenza si separano dopo raffreddamento lamelle giallastre che fondono a 180°. Una prolungata esposizione all'aria ed alla luce non provoca un'alterazione visibile di questo idrazone.

trov. %: Br 51,9; N 6,1.

per $C_{14}H_{11}Br_3ON_2$ calc. : 51,8; 6,0.

Riscaldato in presenza di Ni subisce una profondissima decomposizione.

Poznan. — Istituto di chimica organica della R. Università.

VECCHIOTTI L. e CAPODACQUA A. — Sopra una reazione fra la fenilidrazina e l'acetato mercurico.

E. Fischer, trattando la fenilidrazina in soluzione solforica con ossido giallo di mercurio, ottenne la formazione di una certa quantità di diazobenzolimide $C_6H_5N_3$ e di solfato di diazobenzolo $(C_6H_5N_2)_2SO_4$ che rimane in soluzione [1].

Lo stesso Autore ripetendo l'esperimento con la fenildrazina disciolta in etere e con ossido giallo di mercurio riscontrò la formazione di analina di azoto e di mercuriodifenile $Hg(C_6H_5)_2$ [2].

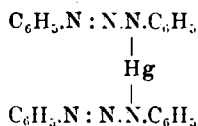
[18] Ber., 30, 1770 (1897). [1] Ann., 190, 99. [2] Ann., 199, 332.

Foster poi sottoponendo la fenilfrazina all'azione della mercurio-acetemide dimostrò che si ha separazione di mercurio metallico, sviluppo di gas, formazione di benzolo, di anilina e di mercuriofenile $Hg(C_6H_5)_2$ (3).

Occupandosi uno di noi (Vecchiotti) da vari anni dell'azione che esercita l'acetato mercurico su alcuni composti organici aromatici abbiamo voluto vedere se questo sale agendo sulla felidrazina desse origine a reazioni analoghe o differenti da quelle già sopranominate.

A tale scopo abbiamo disciolto l'acetato mercurico in acqua ed abbiamo in seguito aggiunto poco per volta ed agitando la fenilidrasina. Notammo sviluppo di gas e contemporaneamente formazione di un forte precipitato scuro verdastro, che scompare per aggiunta di un eccesso di fenilidrazina, e messa in libertà di numerose goccie di mercurio metallico.

Raccolto e lavato il precipitato lo abbiamo fatto bollire ripetutamente con benzolo, serbando il liquido che ciascuna volta veniva filtrato. Dopo raffreddamento abbiamo notata la formazione di cristalli giallo-oro aghiformi fondenti a 232° che analizzati risultarono essere costituiti dal sale mercurico del diazoamidobenzolo già ottenuto da R. Ciusa e U. Pestalozza (4).

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5.N:N.N.C_6H_5 \\
| \\
Hg \\
| \\
C_6H_5.N:N.N.C_6H_5
\end{array}
$$

La parte rimasta indisciolta nel benzolo, divenuta grigiastra, fu trattata con acqua bollente, dalla quale, dopo filtrazione, si separarono per raffreddamento delle magnifiche squamette bianche lucenti rifrangenti, che dalle reazioni e dall'analisi risultarono essere costituite da acetato mercuroso.

Non ci è stato fino ad ora possibile stabilire sperimentalmente l'andamento della reazione, ma non ci sembra difficile ammettere la seguente spiegazione.

E' già noto che la fenilidrazina per ossidazione dà origine ad anilina ed a diazobenzolo; queste due sostanze poi copulandosi formerebbero il diazoamidobenzolo che trovandosi in presenza di acetato mercurico produrrebbe il sale mercurico corrispondente.

(3) Soc., 73, 791. (4) Rend. accad. Lincei, 18, II, 93. Questa Gazzetta, 41, I, 395 (1911).

PARTE SPERIMENTALE.

Sciogliemmo gr. 32 di acetato mercurico in 100 cc. di acqua distillata ed alla soluzione filtrata aggiungemmo a poco per volta ed agitando gr. 7 di fenilidrazina.

Ottenemmo un copioso precipitato bruno verdastro mescolato a numerose goccie di mercurio metallico e notammo un abbondante schiumeggiamento. Dopo qualche tempo di riposo filtrammo alla pompa e lavammo ripetutamente il precipitato con acqua, e dopo averlo bene seccato, facemmo più volte bollire con benzolo. Ottenemmo in questa maniera magnifici cristalli aghiformi di colore giallo-oro che facemmo per tre volte consecutive cristallizzare dal benzolo.

Questi cristalli fondenti a 232° seccati nel vuoto su cloruro di calcio e paraffina dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀ : Hg 33,99 ; N 14,53

per $C_{24}H_{20}N_6Hg$ calc. : » 33,78 N 14,18

Il residuo rimasto indisciolto nel benzolo, di colore grigio scuro fu fatto bollire con poco acqua distillata e quindi fu filtrato. Sul filtro rimase mercurio metallico, mentre dal liquido, per raffreddamento, si separarono bellissime scagliette bianche, lucenti, rinfrangenti che dettero le reazioni dell'acido acetico e del mercurio monovalente.

Seccate nel vuoto su cloruro di calcio dettero all'analisi i numeri seguenti:

trov. °/₀ Hg 77,55

per $C_2H_3O_2Hg$ calc. » 77,22

Questi lavori saranno continuati ed estesi agli idrazoni.

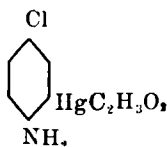
Bologna. - Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1924.

VECCHIOTTI L. e MICHETTI A. — Azione dell'acetato mercurico sulla o-cloroanilina.

In una nota precedente ([1]) uno di noi (Vecchiotti) dimostrò come facendo reagire in soluzione idroalcoolica ed in quantità equimolecolari l'acetato mercurico sulla p. cloroanilina, si ottenga un composto cristallizzabile dall'alcool in aghi fondenti a 270°, al quale spetta la formula di costituzione seguente:

Cl

$HgC_2H_3O_2$

NH_2

Noi abbiamo voluto vedere se facendo reagire due molecole di acetato mercurico su una molecole di p-cloronalina si potesse giungere ad un composto mercuriato nel quale entrassero due gruppi ($HgC_2H_3O_2$); ma per quanto diverse fossero le condizioni di esperienza nelle quali ci siamo posti, non abbiamo potuto ottenere che il composto monomercuriato sopracitato fondente a 270°.

Ricerche analoghe furono già eseguite da uno di noi (Vecchiotti) sulla p-toluidina ([2]) ottenendo sempre il composto monomercuriato scoperto da L. Pesci ([3]) e da lui studiato poi più completamente ([4]).

Si potrebbe concludere, osservando questi due casi, che quando nell'anilina la posizione para è occupata da un gruppo qualunque o da un atomo di un alogeno, non si ottiene che un sol derivato mercuriato, nel quale entra un solo gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ che va sempre in posizione orto rispetto al gruppo NH_2. Un'eccezione presenta pur tuttavia la p-nitroanilina, la quale, come hanno già dimostrato Jackson e Peakes ([5]), può dar luogo quando venga fatta reagire con acetato mercurico, al composto mono ed a quello bimercuriato.

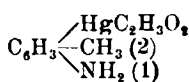
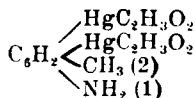
Abbiamo già iu corso altri studi per precisare meglio questa regola.

Per continuare le ricerche sulle cloroaniline, abbiamo creduto opportuno rivolgere la nostra attenzione sulla o-cloro anilina, sottoponen-

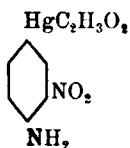
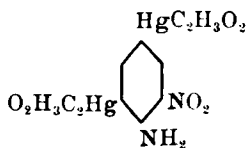
([1]) Questa Gazzetta, 54, 411. ([2]) Questa Gazzetta, 48, II, 78. ([3]) Questa Gazzetta, 26, II, 104. ([4]) Questa Gazzetta. 51, II, 208. ([5]) Ann.. 39, I, 567 (1907).

dola all'azione dell'acetato mercurico per vedere se ci riusciva ottenere dei derivati, conoscerne il numero e studiarne la loro costituzione.

W. Schoeller e W. Schrauth [6] studiando l'azione dell'acetato mercurico sulla o-toluidina, poterono constatare che con un eccesso di questa si ottiene un composto monomercuriato I, mentre con quantità equimolecolari ed anche con un eccesso di acetato mercurico si ottiene sempre un composto bimercuriato II dei quali però non stabilirono la formola di struttura:

$$C_6H_3\begin{cases}HgC_2H_3O_2\\CH_3\ (2)\\NH_2\ (1)\end{cases}\qquad\qquad C_6H_2\begin{cases}HgC_2H_3O_2\\HgC_2H_3O_2\\CH_3\ (2)\\NH_2\ (1)\end{cases}$$

I II

Similmente Jackson e Peakes [7] trattando l'o-nitroanilina con acetato mercurico in diverse proporzioni ottennero i seguenti due composti:

$HgC_2H_3O_2$ / NO_2 / NH_2 (anello benzenico) e $HgC_2H_3O_2$ / $O_2H_3C_2Hg$ / NO_2 / NH_2 (anello benzenico)

Nel caso dell'o-cloroanilina abbiamo potuto constatare che i composti mercuriati che se ne ottengono per azione dell'acetato mercurico, sono in numero di quattro e di tre di questi abbiamo potuto stabilire la formula di costituzione. Di tali composti due sono monomercuriati e due bimercuriati. Non ci fu per altro possibile preparare composti con un numero maggiore di atomi di mercurio.

Allo scopo adunque di effettuare le nostre ricerche abbiamo fatto reagire, in soluzione idroalcoolica, una molecola di acetato mercurico sopra una molecola di o-cloroanilina e, dopo aver lasciato in riposo per 18 ore abbiamo ottenuto un precipitato bianco che, purificato opportunamente si presentava in lamelle bianche lucenti cristallizzabili dall'alcool e fondenti a 134°.

All'analisi risultò che questo composto era monomercuriato e ad esso abbiamo dato il nome di monoacetatomercurico o-cloroanilina I per distinguerlo dall'altro che descriveremo in seguito.

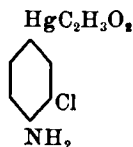
(6) Ber., 45, II, 2812. (7) Loc. cit.

Per stabilire quale fosse la sua formula di costituzione abbiamo preparato il suo acetilderivato che, sciolto in acido acetico glaciale, abbiamo sottoposto ad una corrente prolungata di cloro dopo avere aggiunta la quantità calcolata di cloruro di calcio.

Abbiamo così ottenuta una dicloroacetanilide fondente a 143°, che è precisamente quella preparata da Beilstein e Kurbatow [8] nella quale i due atomi di cloro sono in posizione orto e para rispetto al gruppo ($NHCOCH_3$). Se ne conclude adunque che nel composto da noi ottenuto il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) era entrato in posizione para rispetto al gruppo NH_2

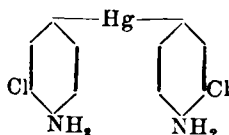
$HgC_2H_3O_2$

Cl

NH_2

Di questo monoacetato mercurico o-cloroanilina 1-2-4, abbiamo poi preparato l'idrato, il cloruro ed un derivato, nel quale due anelli sono tenuti legati per mezzo di un atomo di mercurio, che abbiamo chiamato 4 mercurio bi-o-cloro anilina

Hg

Cl Cl

NH_2 NH_2

Dalle acque madri, dalle quali si è separato l'acetato sopradescritto, si depositarono, dopo lungo riposo, dei magnifici cristalli aghiformi, fondenti a 143°, che purificati ed analizzati risultarono essere formati da un composto monomercuriato che abbiamo chiamato monoacetato mercurico, o-cloroanilina 2°, isomero dell'altro, solubile in alcool, che non abbiamo potuto studiare ulteriormente, data la piccolissima quantità, appena sufficiente per farne una sola analisi.

Per poter poi preparare un composto bimercuriato, abbiamo aggiunto ad una soluzione acquosa di due molecole di acetato mercurico una molecola di o-cloroanilina. Si è subito formata una resina che non non ci è stato possibile studiare, data la sua facile scomponibilità, anche scaldando a bassa temperatura. Il liquido filtrato, lasciato in riposo per

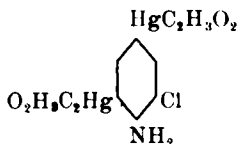
(8) Ann., 95, 182.

48 ore si rapprese in una massa gelatinosa, che fatta bollire dopo aver aggiunto parecchio acido acetico glaciale, lasciò depositare un precipitato bianco aghiforme che fu purificato ripetutamente. Esso non fonde, ma si decompone a 220°. All'analisi è risultato essere un composto bimercuriato che abbiamo chiamato biacetato mercurico-o-cloroanilina α.

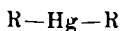
Per stabilirne la formola di costituzione abbiamo preparato l'acetilderivato, che abbiamo disciolto in acido acetico glaciale e sottoposto all'azione di una corrente di cloro, dopo aver aggiunto la quantità calcolata di cloruro di calcio, ciò che produsse un forte precipitato bianco che analizzato risultò essere il dicloromercurio dell'acetilderivato.

Il liquido, divenuto limpido per l'azione del cloro filtrato dopo diluizione e salatura lasciò depositare una sostanza bianca fioccosa che fatta cristallizzare dall'alcool, dette aghi bianchi fondenti a 204°.

Questa sostanza non è altro che la tricloro acetanilide preparata da Beilstein e Kurbatow [9] nella quale i tre atomi di cloro sono nelle posizioni 2-4-6, rispetto al gruppo $(NHC_2H_3O)'$. In questo modo abbiamo potuto stabilire che i due atomi di cloro che hanno sostituito i due gruppi $(HgC_2H_3O_2)'$ si trovano in posizione 4 e 6 rispetto al gruppo $(NHC_2H_3O_2)'$ e che quindi i due gruppi acetomercurici entranti nell'anello dell'o-cloroanilina occupano i posti 4 e 6 per rapporto al gruppo NH_2,

$$\begin{array}{c} HgC_2H_3O_2 \\ O_2H_3C_2Hg \; \bigcirc \; Cl \\ NH_2 \end{array}$$

Dal biacetatomercurico-o-cloroanilina α siamo passati all'idrato, al cloruro, oltre all'acetilderivato già menzionato.

Siccome dai composti aventi nel nucleo un sol gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ si possono, come è già noto, ottenere sostanze nelle quali due anelli sono tenuti uniti fra di loro per mezzo di un atomo di mercurio, nel modo che indica lo schema seguente:

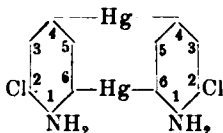
$$R-Hg-R$$

così ci è sembrato interessante vedere se dal biacetato mercurico o-cloroanilina α, da noi preparato, si potesse passare ad un composto nel

(9) Ann., 196, 232.

quale due nuclei fossero tenuti legati mediante due atomi di mercurio e riuscire in tal modo a chiudere un anello così formato:

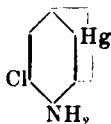
Hg

Cl —Hg— Cl

NH_2 NH_2

Il risultato è stato soddisfacente, ma data la completa insolubilità della sostanza non abbiamo potuto stabilire la sua grandezza molecolare, cosa indispensabile, poichè ai dati analitici, da noi ottenuti, potrebbe anche corrispondere la formula più semplice:

Hg

Cl

NH_2

che è metà dell'altra.

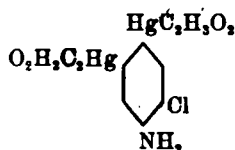
A questo composto abbiamo adunque dato il nome di 4-6 bimercurio bio-cloronalina oppure 4-6 monomercurio-2 cloroanilina.

Con altri studi che abbiamo già iniziati, aggiungeremo altre notizie in proposito. Proseguendo nelle nostre ricerche e allo scopo di ottenere un composto trimercuriato abbiamo trattato una molecola di o-cloroanilina con tre molecole di acetato mercurico in soluzione idroalcoolica. Si formò, dopo poco tempo, un abbondantissimo precipitato bianco solubile in acido acetico diluito, dal quale cristallizzò in aghi fondenti a 232°.

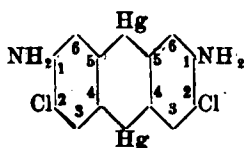
All'analisi risultò essere un composto bimercuriato, al quale abbiamo dato il nome di biacetato mercurio-o-cloroanilina β, isomero dell'altro già descritto.

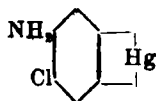
Per stabilire la sua formula di costituzione abbiamo come al solito preparato l'acetilderivato, che dopo soluzione in acido acetico glaciale ed aggiunta della quantità calcolata di cloruro di calcio. abbiamo sottoposto all'azione prolungata di una corrente di cloro. Si estrasse con etere la soluzione resa limpida dalla corrente di cloro e dopo distillazione del solvente riuscimmo ad ottenere una tricloroacetanilide fondente a 185°.

Essa è precisamente la tricloroacetanilide preparata da Beilstein e Kurbatow ([10]) avente i tre atomi di cloro in posizione 2-4-5 rispetto al gruppo $(NHC_2H_3O_2)'$. Se ne conclude che il composto, da noi preparato ha i due gruppi acetomercurici in posizione 4-5 in riguardo al gruppo NH_2

$HgC_2H_3O_2$
$O_2H_3C_2Hg$
Cl
NH_2

Di questa sostanza abbiamo preparato solo l'acetilderivato già sopraricordato.

Siccome il biacetatomercurio-o-cloroanilina β contiene, come abbiamo già dimostrato, due gruppi $(HgC_2H_3O_2)'$, così ci siamo proposti, come abbiamo già fatto per il biacetatomercurio-o-cloroanilina α, di arrivare ad un composto costituito da due nuclei dell'o-cloroanilina tenuti uniti da due atomi di mercurio ed evente la formula di struttura seguente:

Hg
NH_2 1 6 5 — 5 6 1 NH_2
Cl 2 3 4 — 4 3 2 Cl
Hg

Non ci è stato possibile nemmeno in questo caso, data l'insolubilità della sostanza in tutti i solventi, di determinare la grandezza molecolare, di modo che al composto potrebbe assegnarsi anche la formula

NH_2
Cl
Hg

che è metà dell'altra, ed i nomi di 4-5 bimercurio bio-cloroanilina oppure 4-5 monomercurio 2-cloroanilina.

Abbiamo buone ragioni per sperare che gli studi che abbiamo in corso ci condurranno anche in questo caso a più sicuri risultati.

([10]) Ann., 196, 232.

PARTE SPERIMENTALE.

(*A*) **Monoacetatomercurio-o-cloroanilina.** I.

Gr. 32 di acetato mercurico vennero sciolti in 100 cc. di acqua e 200 cc. di alcool etilico in presenza di alcuni centimetri cubici di acido acetico. A questo soluto limpido si aggiunsero gr. 13 di o-cloroanilina pura sciolta in alcool. Ottenemmo un liquido limpido che dopo 48 ore di riposo depositò un precipitato bianco, che venne purificato sciogliendolo in ammoniaca in presenza di acetato di ammonico e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata mediante neutralizzazione con acido acetico. Ottenemmo così un precipitato bianco lucente costituito da lamelle, che si lavò a lungo con acqua e si fece cristallizzare dall'alcool. Si formarono degli aghi fondenti a 134°.

Questa sostanza è solubile in etere, in benzolo, in cloroformio, in alcool, poco negli altri solventi organici, pochissimo in acqua.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

		Hg	Cl
	trov. °/₀ :	51,94 ;	8,82.
per $C_8H_8O_2NClHg$	calc. :	51,88 ;	9,20.

Idrato di monomercurio-o-cloroanilina I.

Il monoacetatomercurio-o-cloroanilina I. venne spapolato con una soluzione al 50 °/₀ di potassa caustica; dopo aver lasciato reagire per 24 ore abbiamo aggiunto acqua e filtrato. Separammo così un composto bianco che non fonde, ma si decompone a 205°.

Seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

		Hg	Cl
	trov. °/₀ :	58,16 ;	9,99.
per $C_6H_6ONClHg$	calc. :	58,22 ;	10,33.

Cloruro di monomercurio-o-cloroanilina I.

Ad un grammo di monoacetatomercurio-o-cloroanilina aggiungemmo acido cloridrico concentrato, in eccesso, e lasciammo reagire per 24 ore dopo di che filtrammo. La sostanza bianca lavata con acqua

e seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 55,05; Cl 19,39.

per $C_6H_5NCl_2Hg$ calc. : 55,24; 19,61.

È una sostanza bianca che non fonde, ma si decompone a 174°.

Acetilderivato del monoacetato mercurio-o-cloroanilina I.

Trattammo alcuni grammi di monoacetatomercurio-o-cloroanilina con anidride acetica in lieve eccesso e scaldammo leggermente a b. m. si formò una massa bianca che dopo 24 ore sospendemmo in acqua e filtrammo. La sostanza ben secca fu sciolta in acido acetico dal quale cristallizzò in aghi bianchi fondenti a 238-239°. Tale sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i numeri seguenti:

trov. %: Hg 46,74; Cl 8,29.

per $C_{10}H_{10}NClHg$ calc. : 46,78; 8,30.

4-Monomercurio bi-o-cloroanilina

Lasciammo digerire per 24 ore un poco di sostanza con un eccesso di una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico purissimo. Ottenemmo una sostanza bianca fondente a 138° che seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 43,90; Cl 15,75.

per $C_{12}H_{10}N_2Cl_2Hg$ calc. : 44,15; 15,67.

Determinazione della posizione del gruppo acetomercurio.

Sciogliemmo gr. 10 dell'acetilderivato del monoacetato mercurio-o-cloroanilina I. in acido acetico glaciale ed alla soluzione aggiungemmo la quantità calcolata di cloruro di calcio. Si sottopose il tutto all'azione di una corrente di cloro, fino alla scomparsa del precipitato che si era formato per l'aggiunta di cloruro di calcio. Salammo con cloruro sodico il liquido limpido, col che si separò una sostanza fioccosa che cristallizzò dall'alcool in aghi fondenti a 143°. Seccata nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri;

trov. %: Cl 34,97.

per $C_8H_7ONCl_2$ calc. : 34,80.

La sostanza adunque alla quale siamo giunti non è altro che la bicloroacetanilide già preparata da Beilstein e Kurbatow [11] avente gli atomi di cloro in posizione 2 e 4 rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

(*B*) **Monoacetato mercurio-o-cloro-anilina** 2.

Dalle acque madri dalle quali si separò il composto ora descritto cristallizzò dopo qualche tempo una sostanza che purificata per cristallizzazione dell'alcool formò dei magnifici aghi giallognoli fondenti a 143° che dopo seccati nel vuoto su acido solforico diedero all'analisi i seguenti risultati :

trov. %: Hg 51,70; Cl 8,85.
per $C_8H_8O_2NClHg$ calc. : 51,88; 9,20.

(*C*) **Biacetato mercurio-o-cloroanilina** «

Gr. 32 di acetato mercurico vennero sciolti in 100 cc. di acqua ed alla soluzione filtrata si aggiunsero, a poco per volta, ed agitando, gr. 13 di o-cloroanilina. Si formò subito una resina che venne separata mediante filtrazione e che non si potè studiare perchè si decompone riscaldando anche a bassa temperatura.

Lasciammo il filtrato limpido in riposo; questo poco tempo dopo si rapprese in una massa gelatinosa. Fatta bollire dopo aver aggiunto parecchio acido acetico glaciale, lasciò depositare un precipitato bianco aghiforme, che non fonde, ma si decompone a 220°, e che venne purificato sospendendolo in acqua, sciogliendolo con ammoniaca in presenza di acetato ammonico e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata per neutralizzazione con acido acetico.

La sostanza bianchissima lucente che così si ottiene è solubile in acido acetico a caldo ed insolubile in acqua e negli altri comuni solventi organici.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 61,70; Cl 5,64.
per $C_{10}H_{10}O_4NClHg_2$ calc. : 62,16; 5.51.

[11] Ann., loc. cit.

Idrato di bimercurio o-cloroanilina α

Una piccola quantità di sostanza venne spappolata con una soluzione al 50 % di potassa caustica e dopo riposo di 24 ore venne addizionata di acqua distillata e filtrata. Separammo in tal modo una sostanza gialla che non fonde, ma si decompone a 250°. E' pochissimo solubile nei comuni solventi organici e insolubile in acqua.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette i seguenti numeri:

trov. %: Hg 71,19; Cl 5,96.
per $C_6H_6O_2NClHg_2$ calc. : 71,49; 6,34.

Cloruro di bimercurio o-cloroanilina α.

Trattammo alcuni grammi di biacettatomercurio-o-cloroanilina α con acido cloridrico concentrato. Si formò una sostanza bianca che non fonde, ma si decompone a 190°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 66,87; Cl 17,83.
per $C_6H_4NCl_3Hg_2$ calc. : 67,05; 17.85.

Acetilderivato del biacetatomercurio-o-cloroanilina α.

Una piccola porzione di biacetato mercurio-o-cloroanilina α venne trattata a temperatura non molto alta a b. m. con poca anidride acetica e si lasciò reagire per 24 ore. Si ebbe una massa bianca che venne sospesa in acqua e quindi filtrata. La sostanza bianchissima così ottenuta fonde a 230°, è solubile a caldo in acido acetico glaciale.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 58,57; Cl 4,83.
per $C_{12}H_{12}O_5NClHg_2$ calc. : 58,35; 5,17.

Cloruro dell'acetilderivato.

Gr. 4,5 di acetilderivato di biacetatomercurio-o-cloroanilina α si sciolsero in acido acetico glaciale quanto basta. Alla soluzione limpida si aggiunse una soluzione alcoolica di gr. 0,74 di cloruro di calcio. Si

formò immediatamente un precipitato bianco che non fonde, ma si decompone a 276°. E' poco solubile nei comuni solventi organici, un poco più in benzolo e cloroformio ed in ammoniaca. Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i numeri seguenti:

trov. %: Hg 62,24 ; Cl 16,83.
per $C_8H_6ONCl_3Hg_2$ calc. : 62,64 ; 16,67.

4.6 monomercurio 2-cloroanilina oppure 4.6 bimercurio-bi-o-cloroanilina.

Una certa quantità di sostanza fu fatta digerire a freddo per lungo tempo con una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico. Si ottenne un liquido limpido che dopo breve tempo si rapprese in una massa gelatinosa bianca, che venne stesa su di un piatto poroso e lasciata seccare. Quindi sospesa in acqua fatta bollire a lungo e filtrata fu lavata con alcool.

Si ebbe così una sostanza insolubile in tutti i solventi che non fonde, ma si decompone a 200°. Data la sua spiccata insolubilità non ci è stato possibile determinare la grandezza molecolare.

Seccata nel vuoto su acido solforico ed analizzata si ebbero i seguenti numeri:

trov. %: Hg 61,17 ; Cl 11,28.
per C_6H_4NClHg oppure $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ calc. : 61,44 ; 10,90.

Determinazione della posizione dei gruppi acetomercurici.

Una certa quantità dell'acetilderivato del diacetato mercurio-o-cloroanilina fu sciolta in acido acetico glaciale e addizionata di una soluzione alcoolica, di una quantità calcolata di cloruro di calcio. Si ebbe un precipitato bianco.

Si fece quindi passare una corrente di cloro fino a scomparsa del precipitato formatosi, e con una corrente di aria si scacciò il cloro rimasto in soluzione.

Dal liquido per diluizione con acqua e salatura con cloruro sodico si separò una sostanza bianca fioccosa che cristallizzò in aghi bianchi dall'alcool.

Tale sostanza fonde a 204° e seccata nel vuoto su acido solforico dette i numeri seguenti:

trov. %: Cl 44,80.
per $C_8H_6ONCl_3$ calc. : 44,66.

Tale sostanza è la tricloro acetanilide 1.2.4.6. preparata da Beilstein e Kurbatow ([12]) nella quale i tre atomi di cloro sono in posizione 2.4.6 per rispetto al gruppo (NHC_2H_3O).

(*D*) Biacetato mercurio-o-cloroanilina β.

Allo scopo di vedere se fosse stato possibile ottenere un composto trimercuriato dell'orto cloroanilina facemmo reagire gr. 96 di acetato mercurico (tre molecole) sciolto in 300 cc. di acqua e 600 cc. di alcool addizionato di qualche cc. di acido acetico, con 13 gr. di o-cloroanilina (una molecola) in soluzione alcoolica. Si formò dopo poco tempo un precipitato bianco abbondantissimo, che veniva cristallizzato dall'acido acetico diluito. Ottenemmo così degli aghi fondenti a 232°, solubili in acido acetico diluito, concentrato, in ammoniaca, poco solubile in acqua, alcool etilico, metilico, etere e benzolo.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 62,21 ; Cl 5,50.
per $C_{10}H_{10}O_4NClHg_2$ calc. : 62.16 ; 5.51.

Acetilderivato.

Alcuni grammi di sostanza vennero trattati con poca anidride acetica e si scaldò leggermente a b. m. Si ottenne una massa consistente che sospendemmo in acqua e lavammo dopo aver filtrato il liquido ripetutamente con alcool. La sostanza bianchissima fondente a 230°, solubile in acido acetico, dal quale cristallizza in mammeloncini, è quasi insolubile negli altri solventi organici. Si scioglie in ammoniaca.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 59,66 ; Cl 4,90.
per $C_{12}H_{12}O_5NClHg_2$ calc. : 58,35 ; 5,17.

4.5.monomercurio-2 cloroanilina oppure 4.5 bimercurio.bi.o.cloroanilina.

Una certa quantità di sostanza venne trattata con una soluzione al 50% di tiosolfato sodico. Dopo digestione di 24 ore si ottenne una sostanza giallastra che lavata prima con acqua e poi con alcool divenne

([12]) Ann., 196-232.

bianca. Non fonde, ma si decompone a 160°, non è solubile in nessun solvente, di modo che anche in questo caso non potemmo stabilire la sua grandezza molecolare.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 61,01; Cl 11,31.

per C_6H_4NClHg oppure $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ calc. : 61,44; 10,90.

Determinazione della posizione dei gruppi acetomercurici.

Si sciolsero alcuni grammi dell'acetilderivato del biacetato mercurico-o-cloroanilina β in acido acetico glaciale, si aggiunse una soluzione alcoolica di cloruro di calcio in quantità calcolata (1 molecola di cloruro di calcio per una di acetildorivato) e facemmo passare una corrente di cloro fino a scomparsa del precipitato formatosi. Scacciata con una corrente di aria il cloro rimasto in soluzione e diluito il liquido con acqua, estraemmo con etere. Dopo distillazione del solvente rimase un liquido avente forte odore di acido acetico, dal quale per aggiunta di acqua si ottenne una sostanza bianca che sciolta in acido acetico glaciale depositò per leggera diluizione con acqua degli aghi bianchi fondenti a 185°.

Seccati nel vuoto su acido solforico e analizzati dettero i numeri seguenti

trov. %: Cl 44,30.

por $C_8H_6ONCl_3$ calc. : 44,66.

La sostanza non è altro che la tricloroacetanilide preparata da Beilstein e Kurbatov avente i tre atomi di cloro in posizione 2.4.5 rispetto al gruppo NH_2.

Queste ricerche vengono continuate.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1924.

Direttore: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le bbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero el volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). e il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. s.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_{6}$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

nalyst	– The Analyst.
nn.	– Liebig's Annalen der Chemie.
nn. Chim.	– Annales de Chimie.
nn. chim. anal. chim. appl. . . .	– Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
nn. chim. applicata	– Annali di Chimica applicata.
nn. fals.	– Annales des falsifications.
rch. farm. sper.	– Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
rch. Pharm.	– Archiv der Pharmazie.
tti accad. Lincei	– Atti della R. Accademia dei Lincei.
tti soc. ital. progresso sci. . . .	– Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
er.	– Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
er. pharm. Ges.	– Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
iochem. Z.	– Biochemische Zeitschrift.
ull. soc. chim.	– Bulletin de la Société chimique de France.
ull. soc. chim. Belg.	– Bulletin de la Société chimique de Belgique.
ul. soc. chim. Romania	– Buletinul societătei de chimie din Romania.
hem. News	– Chemical News and Journal of Physical Science.
hem. Zentr.	– Chemisches Zentralblatt.
hem. Ztg.	– Chemiker Zeitung.
himie & industrie	– Chimie & Industrie.
ompt. rend.	– Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
lektrochem. Z.	– Elektrochemische Zeitschrift.
azz. chim. ital.	– Gazzetta Chimica Italiana.
iorn. chim. ind. applicata	– Giornale di chimica industriale ed applicata.
elvetica chim. Acta	– Helvetica Chimica Acta.
on Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	– Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
. Am. Chem. Soc.	– Journal of the American Chemical Society.
. Chem. Soc.	– Journal of the Chemical Society. (London).
. chim. phys.	– Journal de chimie physique.
. pharm. Belg.	– Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem.	– Journal für praktische Chemie.
. Soc. Chem. Ind.	– Journal of the Society of Chemical Industry.
olloid-Z.	– Kolloid-Zeitschrift.
onatsh	– Monatshefte fur Chemie.
on. scient.	– Moniteur scientifique.
harm. Post	– Pharmaceutische Post.
harm. Ztg.	– Pharmacentische Zeitung.
adium	– Radium.
ec. trav. chim.	– Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
ev. prod. chim.	– Revue des produits chimiques.
end. accad. Lincei	– Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
taz. sper. agrar. ital.	– Stazioni sperimentali agrarie italiane.
. anal. Chem.	– Zeitschrift für analystiche Chemie.
. angew. Chem.	– Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	– Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	– Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LV. GIUGNO 1925 Fasc. VI.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Fernandes L. — Una sensibile reazione differenziale del cerio. (15-VI 925).

Leone L. — Costituzione e sintesi della dafnina. (11-VI 925).

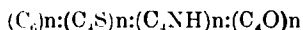
Passerini M. — Ricerche polarimetriche sopra le miscele di acidi organici otticamente attivi con aldeidi o chetoni. (6-VI-925).

Quartaroli A. — Autocatalisi a catalizzatore variante. Reazioni febbrili biperiodiche. (10-VI-925).

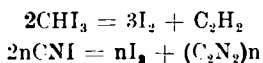
CIUSA R. — Su alcune sostanze analoghe alla grafite.

Il compianto mio Maestro Giacomo Ciamician, in una delle sue ultime Note, alla quale volle anche associare il mio nome, mostrò che era possibile l'esistenza dei complessi C_6:C_4S:C'_4NH: e quindi anche C_4O (¹).

Mi è sembrato abbastanza interessante cercare di preparare tali complessi, tanto più che essi certamente dovrebbero essere assai instabili, nel senso di possedere un'enorme tendenza a polimerizzarsi ed a fornire i polimeri:

$$(C_6)n:(C_4S)n:(C_4NH)n:(C_4O)n$$

rispettivamente grafite comune e quelle che io chiamerei *grafite da tiofene, grafite da pirrolo* e *grafite da furano.*

Il metodo da me impiegato è stato quello della decomposizione dei derivati poliodurati. È noto infatti che lo iodoformio e l'ioduro di cianogeno forniscono per riscaldamento rispettivamente acetilene e paracianogeno:

$$2CHI_3 = 3I_2 + C_2H_2$$
$$2nCNI = nI_2 + (C_2N_2)n$$

non solo, ma qualche ricerca nel senso da me indicato era stato già eseguita da Pauly e Waltzinzer. Questi AA. allo scopo di preparare composti fra carbonio ed azoto avevano studiato la scomposizione del tetraiodoimidazolo e tetraiodopirrolo col calore (²).

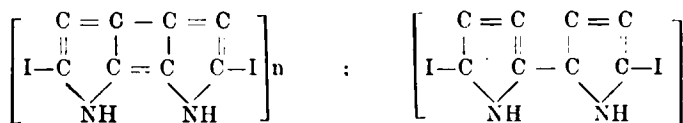
Dal primo prodotto si ottiene in un primo tempo a 187° il composto $(C_3N_2I)n$ con eliminazione quindi di tre atomi di iodio, ed in un secondo tempo, a 450°, il composto $(C_3N_2)n$; dallo iodolo ottennero un composto senza iodio e contenente il 19,7 % di azoto, numero non molto lontano quindi da 22,2 che si calcola per il composto C_4NH.

Il metodo di preparazione da me impiegato era già quindi a priori assai promettente.

Ripreso quindi lo studio della decomposizione dello iodolo, ho osservato che scaldando nel vuoto l'iodolo a 150° vengono eliminati tre atomi di iodio e rimane un composto nero, di aspetto grafitico, contenente un

(¹) *Ciamician G.* e *Ciusa R.*, Rend. accad. Lincei, **30**, I, 72. (²) Ber., 46 (3129).

atomo di iodio, della formula $[2C_4NHI]n$, composto che si potrebbe rappresentare p. es. con una delle due formule seguenti:

$$\left[\begin{array}{ccccccc} & C= & C- & C= & C & & \\ & \| & | & | & \| & & \\ I-C & & C=C & & C-I & & \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup & & & \\ & NH & & NH & & & \end{array}\right]_n \quad : \quad \left[\begin{array}{cccccc} & C= & C & C= & C & \\ & | & \| & | & \| & \\ I-C & & C-C & & C-I & \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup & & \\ & NH & & NH & & \end{array}\right]$$

e che deve essere considerato come un composto intermedio nella preparazione della grafite da pirrolo già ottenuta da Pauly e Waltzinzer ([3]).

Per ottenere la grafite da tiofene son partito dal tetraiodotiofene già preparato da Paolini ([4]).

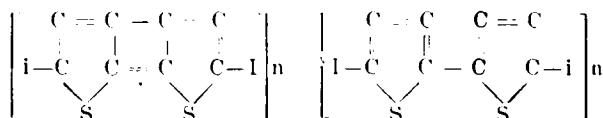
Il tetraiodotiofene si scompone a 230-240°: ho scaldato perciò il tetraiodotiofene perfettamente secco in un tubo chiuso nel quale era stato fatto preventivamente il vuoto; introducevo alla sua volta e completamente il tubo di vetro in un grosso tubo di ferro pieno di limatura di ferro nella quale era immesso il termometro, ed il tutto scaldato a fiamma libera alla temperatura voluta per 2 3 ore.

Finito il riscaldamento il tubo veniva aperto e si asportava con ioduro potassico lo iodio messo in libertà, il residuo estratto con etere veniva seccato ed analizzato.

I risultati delle varie operazioni si possono dedurre dalla seguente tabella:

Temperatura di riscaldamento	Peso sost	AgI pesato	BaSO₄ pesato	I %	S %	S:I
340°	0.0233	0.0240	0.0272	55.67	16.03	1.1:1
400°	0.1040	0.0686	0.1616	35.66	21.29	2.3:1
450°	0.1190	0.0580	0.2128	26.36	24.57	3.6:1
490°	0.1008	0.0470	0.1693	25.26	23.09	3.6:1

Da questa si vede che già a 340° il tetraiodotiofene perde tre atomi di iodio allo stesso modo del tetraiodopirrolo e tetraiobenzimidazolo. La formula più semplice che si può dare ad un composto simile è analogo a quello dato al corrispondente derivato pirrolico:

$$\left[\begin{array}{ccccc} & C= & C- & C= & C \\ & \| & | & | & \| \\ I-C & & C=C & & C-I \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup & \\ & S & & S & \end{array}\right]_n \quad \left[\begin{array}{ccccc} & C= & C & C= & C \\ & | & \| & | & \| \\ I-C & & C-C & & C-I \\ & \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup & \\ & S & & S & \end{array}\right]_n$$

([3]) *Ciusa R.*, Rend. Accad. Lincei, 30. II. 468; vedi anche Nota preliminare, questa Gazzetta, 52, II, 131. ([4]) Questa Gazzetta, 45, II, 385.

Innalzando la temperatura la quantità di iodio eliminato aumenta sempre, ed il rapporto S:I aumenta del pari sino ad arrivare al valore 3,6:1 a 450°. A 490° la composizione del residuo è sempre la stessa: per questa via non si riesce quindi ad eliminare completamente lo iodio, verosimilmente anche per la formazione di equilibri fra iodio, grafite da tiofene e grafite da tiofene iodurata.

Ho scaldato perciò il residuo di questo riscaldamento (450°) al rosso incipiente in tubo aperto ed in corrente di anidride carbonica priva di ossigeno. In questa maniera lo iodio si elimina completamente: il residuo contiene ancora il 37.57 % di solfo, ed il 54,71 di carbonio: per il composto $(C_4S)n$ si calcola il 40 % di solfo ed il 60 % di carbonio.

Per spiegare questi dati analitici bisogna osservare che da una parte si hanno delle decomposizioni secondarie, e dall'altra la grafite che rimane brucia con estrema difficoltà.

Ad ogni modo questa grafite sarà studiata ulteriormente: si può dire finora che ha un grande potere assorbente. Si scompone se scaldata in tubo chiuso con acqua dando idrogeno solforato, ha il peso specifico d. 2,03-2,77 ed ha una resistività molto elevata: 206, 769 Ohm.

Dal punto di vista teorico questa grafite $(C_4S)n$ ha un certo interesse perchè in fondo è un nuovo solfuro di carbonio e va ad aumentare il numero dei composti fra carbonio e solfo già noti: $CS:CS_2:C_2S_3:C_3S_2:C_5S_2$.

Un solfuro C_4S era però noto: Loew [5] nella preparazione dell'acido tioacetico per azione del pentasolfuro di fosforo sull'acido acetico otteneva un residuo insolubile in solfuro di carbonio della formula C_4S. Inolte il polimero del sottosolfuro di carbonio $(C_3S_2)n$ per riscaldamento si scompone in solfuro di carbonio ed in una sostanza stabile anche al rosso che contiene il 39 % di solfo [6].

L'equazione potrebbe essere: $7C_3S_2 = 5CS_2 + 4C_4S$

Non bisogna dimenticare che già Berzelius a proposito dei residui carboniosi della preperazione del solfuro di carbonio dice: il carbonio che resta come residuo della preparazione del solfuro di carbonio è molto intaccato e contiene grandi quantità di solfo che non può essere allontanato col calore.

Inoltre Mixster [7] imbevendo della carta bibula con una soluzione di solfo nel solfuro di carbonio e carbonizzandola completamente a temperatura elevata otteneva un carbone solforato contenente da 43 a 46 % di solfo: C_4S ne contiene come si disse il 40 %.

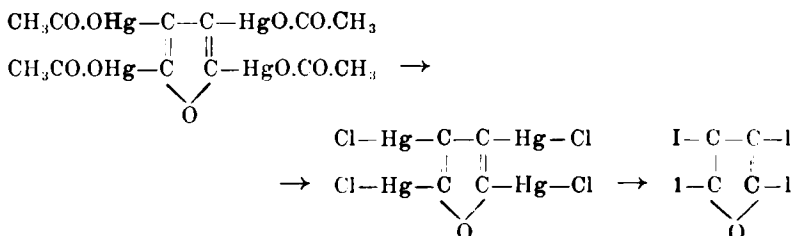
(5) Chem. Zentr., 20 (1867). (6) Ber., 45. 3563 (1912). (7) Chem. Zentr., I. 1061 (1893); vedi anche *Dorochewshy* e *Pantof*, J. R., 49. 169.

Wibaut (8) ha dimostrato che il contenuto in solfo del coke deve essere attribuito in gran parte alla presenza di un composto solforato che non perde lo solfo persino quando lo si riscalda a 1000°. Complessi simili di carbonio e solfo possono formarsi per decomposizione pirogenica dei composti organici solforati dei carboni e quando si riscaldi pirite con materiali carboniosi.

Grafite da furano. — Per ottenere la grafite da furano sono partito dal tetraiodofurano che non era noto.

Il tetraiodo furano si può preparare facilmente allo stesso modo del tetraiodotiofene, partendo dal tetracetato di tetramercuriofurano, trasformando questo in tetracloruro e finalmente trasformando questo ultimo composto con ioduro potassico e iodo nel tetraiododerivato:

$$\begin{array}{l} CH_3CO.OHg-C-C-HgO.CO.CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \quad \| \\ CH_3CO.OHg-C \quad C-HgO.CO.CH_3 \;\; \rightarrow \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\;\; O \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & Cl-Hg-C-C-Hg-Cl & & I-C-C-I \\ & \| \quad \| & & \| \quad \| \\ \rightarrow & Cl-Hg-C \quad C-Hg-Cl & \rightarrow & I-C \quad C-I \\ & \diagdown \diagup & & \diagdown \diagup \\ & O & & O \end{array}$$

A questo proposito bisogna ricordare che la mercuriazione del furano non era stata ancora fatta: a priori si poteva prevedere tuttavia che essa dovesse avvenire facilmente data la grande analogia esistente tra il tiofene e furano e, è bene rammentarlo, il pirrolo.

La mercurazione è una proprietà dei composti aromatici da paragonarsi alla solfonazione, nitrazione alogenazione: nessuno meraviglia quindi che il tiofene — dato il suo carattere iperaromatico (Opolski) (9). — possa essere con tanta facilità mercuriato. Tale carattere aromatico è posseduto anche dal furano e pirrolo, soltanto che in molti casi esso è mascherato da altre reazioni: l'acetato mercurico è un reattivo così blando che permette la mercurazione del furano, non solo ma anche del pirrolo, senza reazioni secondarie.

Il furano reagisce coll'acetato mercurico immediatamente: il miscuglio si riscalda e si rapprende in una massa di cristalli piccolissimi bianchi formati dal tetraacetato. Il pirrolo fa altrettanto, e fornisce con uguale facilità il tetraacetato (10).

Il tetraiodofurano ottenuto come si disse più sopra è una sostanza che cristallizza da un miscuglio di etere di petrolio e solfuro di carbonio

(8) Rec. trav. Chim., 38, 132 e 159; 41, 153. (9) Chem. Zentr., II, 1796 (1905).
(10) Dalla mercuriazione del furano e pirrolo mi occuperò in una prossima Nota.

in magnifici aghi incolori fondenti a 145°, a 160° incomincia a mettere in libertà iodio, a 262° si scompone violentemente. Non si combina, analogamente al tetraiodotiofene, ed a differenza dello iodolo, col cineolo.

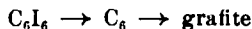
Per la preparazione della grafite ho seguito lo stesso metodo per la preparazione della grafite da tiofene. I risultati ottenuti possono così riassumersi: per riscaldamento del tetraiodofurano prima in tubo chiuso e successivamente in corrente di anidride carbonica al rosso incipiente si elimina tutto lo iodio. Il residuo contiene ancora ossigeno, per quanto non possa affermare di aver ottenuto la grafite pura. Questa ricerca sarà ripresa; nella letteratura si trovano tuttavia dei dati che permettono di affermare che per azione dell'ossigeno sul carbone si ottengono composti, non di assorbimento, che non cedono l'ossigeno altro che a temperatura elevata — superiore ai 500° — e sotto forma di ossido di carbonio ed anidride carbonica ([11]).

Il metodo da me impiegato per ottenere queste grafite può essere esteso anche allo stesso *esaiodobenzolo.*

Se si riscalda l'esaiodo benzolo in tubo chiuso e vuoto a 400° rimane una sostanza nera che contiene ancora il 46,33 % di iodio ([12]). Per riscaldamento al rosso incipiente in corrente di anidride carbonica priva di ossigeno si elimina tutto lo iodio e rimane la *grafite da benzolo* assai simile alla grafite ordinaria: la resistività di questa grafite è stata trovata uguale a 0,3055 Ohm. Collo stesso apparecchio quella della grafite di Ceylon è stata trovata uguale a 0,05566.

È del massimo interesse che questa grafite da benzolo, che si potrebbe con ragione chiamare sintetica, è stata ottenuta a temperatura relativamente bassa: per passare dal carbone ordinario alla grafite è necessario scaldare, come è noto, a ben più alte temperature.

Queste ricerche saranno continuate: per ora mi par lecito affermare che la formazione della grafite, che schematicamente si poteva rappresentare, secondo quanto ho detto in principio,

$$C_6I_6 \longrightarrow C_6 \longrightarrow \text{grafite}$$

avviene invece gradualmente nel senso che a misura che lo iodio si elimina la molecola diventa sempre più grossa.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Marzo 1925.

([11]) *Lowry* e *Hulett.*, J. Am. chem. Soc.. **42**, 1408; *Rhead* e *Wheeler*, Am., **101**, 831; **103**, 406. ([12]) Per un composto della formula $(C_6)_4I_2$ si calcola appunto 46,80 % di iodio, ciò potrebbe far pensare ad una grafite iodurata con quattro nuclei benzolici.

CANNERI G. — Sui molibdovanadati. - (Nota II).

In una nota (1) precedente sullo stesso argomento riferii i primi risultati di una ricerca sistematica resasi necessaria dopo alcune constatazioni da me fatte sopra il comportamento delle soluzioni dei molibdovanadati. Fu in cotesta nota che posi in rilievo, per la prima volta, la importanza capitale del fattore temperatura nella formazione di combinazioni molibdovanadiche e la necessità di tenerne nel dovuto conto l'influenza onde trarre qualche elemento conclusivo sopra la natura di tali composti.

Furono così identificate due specie nettamente diverse di individui cristallini che finora erano rimasti confusi tra di loro, come appartenenti allo stesso tipo di composti e che, secondo me, sono due specie chimiche tra loro ben differenti. Queste due specie si distinguono anche dal colore poichè i cristalli che appartengono alla prima sono rossi gli altri sono incolori o giallo chiari. Per i cristalli rossi fu avanzata l'ipotesi che essi appartengano ad una serie di cristalli misti. Per i cristalli gialli fu ammessa la costituzione di veri e propri composti definiti e furono per ciascuno di essi determinati approssimativamente i limiti di esistenza alla temperatura di 30°.

E' superfluo ripetere le considerazioni per le quali si rese logica l'ipotesi dell'esistenza di cristalli misti ma non fu possibile, d'altra parte, individuare i termini isomorfogeni della serie se pure si potè anche allora, supporre trattarsi di due policomposti analoghi.

Nella nota presente sono riportati i risultati delle ricerche eseguite alla temperatura di 15°. Tali risultati permettono di trarre qualche considerazione di un certo interesse specialmente se vengono comparati a quelli ottenuti a 30°. E' appunto da questo confronto che risulta in modo evidente l'influenza della temperatura sulla genesi dei molibdovanadati.

Come a 30° così a 15°, per cristallizzazione delle soluzioui di anidride molibdica e di metavanadati alcalini, prendono origine due specie di cristalli. Cristalli rossi ricchi di vanadio e cristalli incolori o giallo chiari ricchi di molibdeno. I primi, ben conformati, solubili, i secondi polverulenti o mal conformati e poco solubili. La composizione dei

(1) Questa Gazzetta, 53, 779 (1923).

cristalli è, in generale, in relazione con quella della soluzione. E a questo proposito da porre in rilievo una apparente anomalia riscontrata nella serie dei cristalli rossi potassici. Mentre infatti dalla soluzione contenente 1 Mol. V_2O_5 e $^1/_2$ Mol. $Mo\,O_3$ si ottengono cristalli rossi contenenti il 14,62 % MoO_3, dalla soluzione contenente 1 $V_2 5_5$ e 1 MoO_3 si ottengono cristalli contenenti solo 3,57 % MoO_3 e, infine, dalla soluzione contenente 1 V_2O_5 e 1 $^1/_8$ MoO_3 si ottengono cristalli contenenti appena il 0.34 % MoO_3. Ora il comportamento di queste soluzioni può sembrare in contrasto con quanto abbiamo finora riscontrato e che ha servito di base alle considerazioni che ci hanno condotto all'ipotesi delle miscele isomorfe pei cristalli rossi. Tra queste considerazioni prima fra tutte quella che nelle miscele isomorfe, la composizione dei cristalli è una funzione della composizione del liquido da cui si separano. Nel caso considerato delle soluzioni potassiche a 15° il fenomeno segue l'andamento opposto. Ma l'anomalia è soltanto apparente e costituisce anzi un'altra prova che tra i cristalli rossi e i gialli non vi può essere alcun carattere di somiglianza nella loro costituzione. Ammessa l'esistenza in soluzione di almeno due aggruppamenti ionici differenti tra di loro e in equilibrio, l'uno spettante ai polivanadati e l'altro spettante ad un radicale complesso del tipo degli etropolianioni è chiaro che la composizione dei miscugli non dipende tanto dalla concentazione delle sostanze poste a reagire quanto da quella degli aggruppamenti ionici che hanno preso origine nella reazione. Può in altri termini, per aggiunta dell'anidride molibdica o per effetto della temperatura, spostarsi l'equilibrio in favore di aggruppanmenti ionici spettanti ai composti definiti. Nel caso particolare si può ammettere che nella prima preparazione l'anidride molibdica non sia impegnata che parzialmente alla formazione di ioni relativi ai composti definiti. Nelle preparazioni successive l'anidride molibdica è quasi completamente combinata in tali aggruppamenti molto ricchi di molibdeno in modo che il sale rosso che si separa in questo caso non ne contiene che tracce.

E questa interpretazione è confortata dal fatto che, superata la concentrazionene alla quale si ottengono i cristalli rossi contenenti 0,34 % di anidride molibdica, si separa un composto giallo ricchissimo di molibdeno.

Quanto ai sali di sodio e di ammonio la variazione di composizione nei cristalli rossi è continua. Degno di rilievo il fatto che la solubilità allo stato solido del composto polimolibdico nei polivanadati cresce con la temperatura. Come si rileva dai dati riportati nella tabella seguente.

Composizione della soluzione	Cristallizzata a 15°	Cristallizzata a 30°
$1 V_2O_5$ - $1/2$ MoO_3 - $1 Na_2O$	MoO_3 1,95 % V_2O_5 61,15 %	MoO_3 4,21 % V_2O_5 56,15 %
$1 V_2O_5$ - $1/2$ MoO_3 - $1 K_2O$	MoO_3 1,24 % V_2O_5 53,25 %	MoO_3 14,53 % V_2O_5 45,3 %

Due individui cristallini ottenuti da soluzioni ugualmente concentrate contenenti l'una metavanadato sodico e l'altra metavanadato potassico furono sottoposti alla cristallizzazione frazionata. In ambo i casi si ottennero dopo alcune cristallizzazioni, cristalli contenenti soltanto minime traccie di molibdeno.

Come si rileva dai valori riportati nella tabella seguente, la composizione dei cristalli, dopo il frazionamento, si avvicina molto a quella dei polivanadati e, in particolare a quella dei sali dell'acido esavanadico.

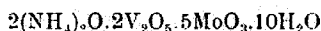
Composizione della soluzione	1ª Cristallizz.	Ricristallizz.	Comp. calcolata di esavanadati corr.
$1 V_2O_5$ - $1/2$ MoO_3 1 K_2O	MoO_3 14,5 % V_2O_5 55,3 K_2O 19,6 H_2O 11,2	MoO_3 0,36 % V_2O_5 60,2 K_2O 21,2 H_2O 18,4	$K_4V_6O_{17} \cdot 9H_2O$ V_2O_5 60,91 % K_2O 21,02 H_2O 18,07
$1 V_2O_5$ - $1/2$ MoO_3 1 Na_2O	MoO_3 4,21 V_2O_5 56,1 Na_2O 18,2 H_2O 21,3	MoO_3 0,17 V_2O_5 58,1 Na_2O 13,4 H_2O 21,3	$Na_4V_6O_{17} \cdot 15H_2O$ V_2O_5 58,08 Na_2O 13,2 H_2O 28,72

Sono conosciuti, infatti, alcuni esavanadati potassici sebbene con diverso numero di molecole di acqua di cristallizzazione. Quanto al sale sodico si tratta, con molta probabilità, dello stesso individuo che ottenne Rammelsberg (²) sotto forma di bei cristalli rossi da una soluzione di pirovanadato acidificata con acido acetico. Secondo l'Autore il sale era cristallizzato con 16 molecole d'acqua.

In maniera diversa si comportano i cristalli gialli quando vengano sottoposti alla cristallizzazione frazionata. Essi resistono al frazionamento solo al patto che le varie cristallizzazioni si compiano alla stessa temperatura.

(²) Verh. d. Ber. Akad., 7 (1883).

Il sale: $4(NH_4)_2O.3V_2O_5.5MoO_3.10\,H_2O$, che si ottiene cristallizzando a 30° una soluzione contenente gr. 11,7 di metavanadato ammonico e gr. 14,4 di anidride molibdica, fu sottoposto a numerose cristallizzazioni. Finchè si fece avvenire la cristallizzazione a 30° il composto di partenza rimase inalterato, ma quando si lasciò a lungo nell'acqua madre alla temperatura di 10°, o si fece cristallizzare la soluzione a questa temperatura, si ottenne un sale differente da quello di partenza. La sua composizione è rappresentata dalla formula.

$$2(NH_4)_2O.2V_2O_5.5MoO_3.10H_2O$$

Questo comportamento tende ad avvalorare l'ipotesi che i sali gialli sieno veri e propri composti definiti profondamente diversi, nella loro costituzione, dai sali rossi.

Ma la profonda influenza esercitata dalla temperatura sopra l'equilibrio delle soluzioni molibdovanadiche è messa in evidenza dai risultati di alcune cristallizzazioni eseguite alle diverse temperature sopra le parti aliquote di una medesima soluzione ricca di anidridre molibdica.

1 V_2O_3. $^1/_2$ MoO_3. 1 K_2O (Comp. della soluzione)					
Cristallizz. a 30°		Cristallizz. a 60°		Cristallizz. a 80°	
Cristalli rossi		$K_2O.MoO_3.V_2O_5.3H_2O$		$1K_2O.2MoO_3.3V_2O_5.4H_2O$	
MoO_3	1,24 %	MoO_3	29,9 %	MoO_3	28,7 %
V_2O_5	63,25	V_2O_5	38,6	V_2O_5	53,9
K^2O	19,2	K_2O	19,6	K_2O	10,02
H_2O	15,3	H_2O	10,8	H_2O	6,89

1 V_2O_5. 1 MoO_3. 1 Na_2O (Comp. della soluzione)							
Cristallizz. a 30°		Cristallizz. a 60°		Cristallizz. a 80°		Cristallizz. a 100°	
Cristalli rossi		5 Na_2O. 4 MoO_3. 2 V_2O_5. 8 H_2O.		2 Na_2O. 2 MoO_3.V_2O_5. 13 H_2O.			
MoO_3	11.1 %	MoO_3	42.07 %	MoO_3	36.1 %	MoO_3	35.64 %
V_2O_5	59.4 »	V_2O_5	26.9	V_2O_5	21.9	V_2O_5	21.7
Na_2O	14.5 »	Na_2O	13.8	Na_2O	14.8	Na_2O	14.9
H_2O	15.– »	H_2O	17.1	H_2O	26.4	H_2O	27.1

Tali risultati messi in relazione con quelli precedentemente ottenuti e riportati nella nota anteriore indicano come anche per i sali gialli, molto ricchi di molibdeno, sia molto ristretto il campo di esistenza di ciascuno individuo se pure ad ogni prodotto cristallino possa assegnarsi una netta individualità. E quella che nella composizione ha un maggior grado di variabilità sembra essere l'acqua. Ma l'intima ragione del giuoco che in queste combinazioni spetta all'acqua sfugge al controllo dell'indagine sperimentale coi mezzi grossolani della chimica. Mentre pei cristalli rossi ci appare sufficientemente chiara la natura di miscugli isomorfi, non possiamo dire altrettanto pei cristalli gialli pur rimanendo ben delineata la netta differenza tra le due specie. Ulteriori ricerche sono necessarie per l'indagine particolare delle forme gialle col sussidio di mezzi più delicati che permettano di porre in una sicura relazione la composizione chimica e la struttura intima delle sostanze.

La nozione della distribuzione degli atomi nei cristalli potrebbe indicarci la via per stabilire la natura di queste specie chimiche che sembrano possedere i caratteri comuni alle combinazioni e ai miscugli.

Sistema NH_4VO_3—MoO_3 a 15°.

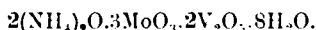
Nella tabella seguente sono riportati i valori analitici ottenuti per i prodotti cristallini separatisi alla temperatura di 15° da soluzioni diversamente concentrate di metavanadato ammonico e anidride molibdica.

1 V_2O_5 - 1/4 MoO_3 Cristalli rossi		1 V_2O_5 - 1/3 MoO_3 Cristalli rossi		1 V_2O_5 - 1/2 MoO_3 Prismi giallo chiari		1 V_2O_5 - 1 MoO_3 Prismi giallo chiari		1 V_2O_5 - 1+1/2 MoO_3 Prismi giallo chiari	
MoO_3	0.11 %	MoO_3	0.15	MoO_3	40.9	MoO_3	41.2	MoO_3	55.3
V_2O_5	68. –	V_2O_5	67.3	V_2N_5	34.8	V_2O_5	34.3	V_2O_5	23.7
$(NH_4)_2O$	13.02	$(NH_4)_2O$	12.8	$(NH_4)_2O$	10.2	$(NH_4)_2O$	9.95	$(NH_4)_2O$	13.2
H_2O	19.05	H_2O	19.7	H_2O	14.1	H_2O	1.41	H_2O	7.2

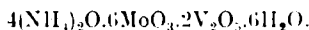
Le concentrazioni sono riportate in molecole di anidride vanadica e anidride molibdica.

Fino alla concentrazione di 1/2 Mol. MoO_3 per 1 Mol. V_2O_5 si separano dapprima i cristalli rossi molto poveri di acido vanadico. Oltre questa concentrazione si ottengono altre diverse composizioni della

soluzione altrettanti individui cristallini di composizione differente. Dalla soluzione contenente 1 V_2O_5 per $^1/_2$ MoO_3 cristallizzano bei prismi allungati di colore giallo cedrino la cui composizione corrisponde alla formula:

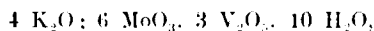
$$2(NH_4)_2O.3MoO_3.2V_2O_5.8H_2O.$$

Lo stesso composto cristallizza anche dalla soluzione corrispondente alla composizione equimolecolare.

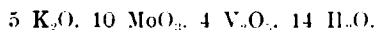
Infine, per ulteriore aggiunta di anidride molibdica, fino alla saturazione, compare un nuovo individuo molto più ricco di molibdeno cristallizzato in prismi gialli:

$$4(NH_4)_2O.6MoO_3.2V_2O_5.6H_2O.$$

Sistema KVO_3—MoO_3 a 15°.

1 V_2O_5 - $^1/_2$ MoO_3		1 V_2O_5 - 1 MoO_3		1 V_2O_5 - $1+^1/_8$ MoO_3		1 V_2O_5 - $1+^1/_4$ MoO_3		1 V_2O_5 - $1+^1/_2$ MoO_3	
MoO_3	14.5 %	MoO_3	3.57	MoO_3	0.34	MoO_3	43.5	MoO_3	49.2
V_2O_5	55.3	V_2O_5	58.9	V_2O_5	62.8	V_2O_5	28.1	V_2O_5	25.1
K_2O_5	19.6	K_2O	22.1	K_2O	22.2	K_2O	19.-	K_2O	16.3
H_2O	11.2	H_2O	15.6	H_2O	14.3	H_2O	8.98	H_2O	8.7

Fino alla concentrazione di $1+^1/_4$ Mol. MoO_3 per **1** di KVO_3 non si ottengono a 15° i composti definiti gialli. Per cristallizzazione a questa temperatura pella soluzione corrispondente a quelle concentrazioni si ottengono cristalli gialli della formula:

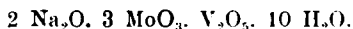
$$4\ K_2O : 6\ MoO_3 .\ 3\ V_2O_5 .\ 10\ H_2O,$$

Alla concentrazione $1+^1/_2$ MoO_3 per 1 V_2O_5 si separa un altro individuo chimico la cui formula è:

$$5\ K_2O .\ 10\ MoO_3 .\ 4\ V_2O_5 .\ 14\ H_2O.$$

Sistema $NaVO_3$—MoO_3 a 15°.

$1\ V_2O_5 - \frac{1}{2}\ MoO_3$ Cristalli rossi	$1\ V_2O_5 - \frac{3}{4}\ MoO_3$ Cristalli rosai	$1\ V_2O_5 - \frac{5}{8}\ MoO_3$ Miscela crist. rossi e polvere gialla	$1\ V_2O_5 - 1\ MoO_3$ Polvere microcrist. gialla	$1\ V_2O_5 - 1\frac{1}{2}\ MoO_3$
MoO_3 4,21 %	MoO_3 7,1 %	—	MoO_3 46.6 %	MoO_3 46.5 %
V_2O_5 56.1	V_2O_5 53,3	—	V_2O_5 20.2	V_2O_5 19.8
Na_2O 1,82	Na_2O 17,9	—	Na_2O 13.2	Na_2O 13,6
H_2O 21.3	H_2O 20.8	—	H_2O 19.1	H_2O 19.3

Come si rileva dai dati raccolti nel quadro precedente, non appena si raggiunge la concentrazione equimolecolare, prende origine una specie chimica che sembra essere stabile, a quella temperatura anche per concentrazioni superiori di anidride molibdica.

A questa specie chimica spetta la formula:

$$2\ Na_2O.\ 3\ MoO_3.\ V_2O_5.\ 10\ H_2O.$$

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorg. e Chimica fisica della R. Università. Gennaio. 1925.

CALCAGNI G. — Bicromati di metalli tri ed esavalenti.

L'idea di questo lavoro è derivata dall'ipotesi che nell'arroventamento dell'ossido di cromo si possa formare un cromato di cromo. Sia o no esatta questa ipotesi ho voluto vedere se si potesse ottenere un cromato di cromo e quale composizione avesse. Naturalmente ho poi estese le ricerche agli altri metalli trivalenti, ferro e alluminio, e ai metalli esavalenti, molibdeno, tungsteno e uranio, compagni di gruppo del cromo. Intanto debbo fare osservare che la letteratura su questo argomento molto importante, ma altrettanto noioso e difficile, è povera e confusa. Infatti il Moissan [1] dice che esistono alcuni ossidi di cromo, i quali si possono considerare come costituiti di anidride cromica e di

[1] Traité de Chimie minèrale. tomo IV, pag. 617 (1905).

sesquiossido di cromo in proporzioni diverse; però non è certo che essi siano tutti composti definiti.

Abegg ([2]) a sua volta dice che i cromati di cromo si rappresentano come ossidi del cromo, i cui gradi di ossidazione si trovano tra Cr_2O_3 e CrO_3.

I suddetti autori citano i seguenti composti:

CrO_2 oppure $Cr_2O_3.CrO_3$; che si otterrebbe in modi diversi, anche per azione dell'acido cromico sull'idrato di cromo; polvere nera, igroscopica, poco attaccabile dal cloro e dall'acido cloridrico (per la letteratura vedi Moissan l. c.). Il biossido contenente una certa quantità di acqua si ha riscaldando in corrente di ossigeno o di aria l'idrato di cromo; questo assorbe ossigeno a una certa temperatura, dando il suddetto composto.

$Cr_2O_4.3H_2O$, ottenuto da Godefroy ([3]) per azione del cloro e dell'iodio sul bicromato di potassio in presenza di alcool.

Cr_5O_9 oppure $2Cr_2O_3.CrO_3$, ossido di cromo bruno, si è ottenuto per riscaldamento del cloruro di cromile o di CrO_3 a 300° (per la letteratura vedi Abegg l. c.).

$Cr_4O_9=Cr_2O_3.2CrO_3$ è stato preparato da Shukow per riscaldamento di CrO_3 a 500°-510°; sostanza fortemente magnetica.

$Cr_5O_{12}=Cr_2O_3.3CrO_3$, ottenuto per riscaldamento dell'anidride cromica al di sopra di 250° ([4]).

$Cr_6O_{15}=Cr_2O_3.4CrO_3$, ottenuto per evaporazione della soluzione dell'idrato di cromo in acido cromico (per la letteratura vedi Moissan).

$Cr_6O_{15}.12H_2O$, composto ottenuto da Braun ([5]).

$3Cr_2O_3.2CrO_3.9H_2O$, ossido segnalato da Rammelsberg ([6]) e da Traube ([7]).

$CrO_2ClOCrOClCrO_2$, *clorocromato di cromo basico,* questa sostanza è stata ottenuta in modo diverso dai diversi autori; per la letteratura vedi Moissan l. c.

Secondo Koppel (Abegg) tutti questi ossidi di cromo non sono individui chimici, ma miscugli; individui chimici sarebbero soltanto $Cr_5O_9=2Cr_2O_3.CrO_3$ e $CrO_2=Cr_2O_3.CrO_3$.

Dell'alluminio Moissan (pag. 664) cita soltanto il cromato di alluminio $Al_2O_3.CrO_3.7H_2O$, ottenuto da diversi autori, sciogliendo l'idrato di alluminio in acido cromico e poi evaporando la soluzione o preci-

([2]) Handbuch der anog. Chemie, vol IV_1, pag. 396. ([3]) Boll. soc. ch. (2) **40**, 168 (1883). ([4]) Traube An. Chem. Pharm. Lieb. **66**, 108, 1848 e Hintz An. Chem. Pharm. Lieb. **169**, 367, 1873. ([5]) J. prakt. Chem. **90**, 356, 1863. ([6]) An. Ph. Chem. Pogg. **68**, 274, 1846. ([7]) l. c.

pitandola con cromato di potassio. Però Koppel afferma che neppure dell'alluminio è stato finora preparato un composto ben cristallizzato.

Del ferro Moissan cita i seguenti composti:

$Fe_2O_3.4CrO_3$, che fu ottenuto da Elliot e Storer ([8]) facendo digerire l'idrato di ferro nell'acido cromico.

$Fe_2O_3.CrO_3$, fu preparato dai precedenti autori e da Kletzisisky ([9]) precipitando l'allume di ferro con cromato di potassio.

$K_2CrO_4.Fe_2(CrO_4)_3 4H_2O$ fu preparato da Hensgen ([10]) per azione del bicromato di potassio sul cloruro di ferro.

$(NH_4)_2CrO_4.Fe_2(CrO_4)_3.4H_2O$, analogo al precedente.

Però anche per i composti del ferro Koppel nega che di essi se ne sia ottenuto qualcuno.

Degli elementi del sesto gruppo, per quanto a me risulta, non si conoscono cromati.

Naturalmente ho creduto interessante studiare questo argomento e tentare di caratterizzare qualche composto ben definito.

Tra le diverse vie che potevo tenere per arrivare allo scopo ho scelto quella di sciogliere i relativi ossidi o idrati metallici nella soluzione acquosa di CrO_3 purissima, a questo modo avevo da fare soltanto con i componenti e potevo ottenere con maggiore facilità sostanze uniche. In linea secondaria ho poi fatti altri numerosi tentativi di preparazione, i quali se non hanno condotto a un risultato decisivo, hanno però contribuito a stabilire alcuni fatti non privi di interesse.

Ho messi insieme a reagire il cromato di bario separatamente con solfato di alluminio, con solfato di ferro e con solfato di cromo in soluzione acquosa e ho constatato che le reazioni non vanno fino alla fine, ma si arrestano a un certo punto; questo punto è molto vicino alla fine nel caso del solfato ferrico.

Ho fatto agire l'acido cromico anche sopra i singoli metalli e ho constatato che il cromo dopo lunghissimo tempo viene attaccato appena con riduzione di CrO_3; il ferro (quello ridotto dall'idrogeno e polveroso) separa Cr_2O_3 e l'alluminio viene attaccato con riduzione di CrO_3.

Le sostanze ottenute dunque per dissoluzione fino a saturazione degli ossidi e idrati in CrO_3 non sono cristalline, ma amorfe e di aspetto piceo. Quando si tenta di essiccarle in stufa, si decompongono con grande facilità, se la temperatura si innalza al di sopra di 130°-140°; perciò qualcuna si è potuta ottenere quasi secca, ma qualche altra no

([8]) Proc. Am. Ac. of arts 5, 192. ([9]) Polyt. J. Dingler 207, 83. 1873 ([10]) Ber., 12, 1300. 1656. 1879.

e l'ho dovuta analizzare umida e poi tenere conto dell'umidità nel modo che sarà indicato.

Queste circostanze, che mi hanno costretto a ripetere più vòlte la preparazione di alcuni sali, unite alla molto difficile separazione allo stato di assoluta purezza della base dall'acido, possono dare una vaga idea delle difficoltà enormi che si sono dovute superare e del tempo che è stato necessario all'esecuzione del lavoro.

Dopo alcuni tentativi sono riuscito ad avere risultati molto buoni, mettendo i precipitati sul filtro, allo scopo di allontanare tutta l'acqua madre, e poi riprendendoli dal filtro con acqua bollente e facendoli bollire lungamente.

Questa operazione un po' pericolosa si ripeteva tre o quattro volte, cioè fino a che il liquido di lavaggio appariva quasi del tutto decolorato.

Un' altra grave difficoltà era la igroscopicità di queste sostanze; esse assorbivano così avidamente acqua, che era difficilissimo pesarle nel modo solito; questa difficoltà però fu sormontata pesandone le dovute quantità per le relative determinazioni in pesafiltri tarati e ben chiusi, nei quali si faceva precedentemente essiccare in stufa.

Bicromato di cromo $Cr_2(Cr_2O_7)_3$.

Si è disciolto l'idrato di cromo purissimo in una soluzione di anidride cromica purissima fino a che ne è rimasto sul fondo un eccesso. Il liquido prendeva un colore bruno, evidentemente si era formato un sale di cromo dell'acido cromico. Per evaporazione della soluzione decantata e limpidissima non cristallizzava nulla, ma si otteneva una massa amorfa pastosa. Messa in stufa a una temperatura inferiore ai 130°, subiva un parziale essiccamento e la massa così ottenuta era molto igroscopica e solubilissima in acqua: se si innalzava la temperatura al di sopra di 130°, la sostanza si decomponeva in parte e in ogni caso il prodotto ottenuto si scioglieva pochissimo in acqua e a stento in HCl per prolungata ebollizione, a differenza della precedente. La probabile spiegazione di questo fenomeno vedremo poi. Inoltre la sostanza si alterava facilmente. Tutte queste circostanze determinavano una riduzione più o meno notevole del cromo acido a cromo base.

Constatata la difficoltà di ottenere risultati attendibili con l'idrato, credetti opportuno di sciogliere nella soluzione di anidride cromica l'ossido di cromo. Questa dissoluzione avviene molto bene a caldo, ma

anche in questo caso bisogna mantenere la temperatura piuttosto bassa per evitare la riduzione di CrO_3. Il liquido sovrastante l'eccesso di Cr_2O_3, dopo qualche giorno fu decantato e poi evaporato a secco. Questa massa presentava quasi le stesse proprietà e difetti della precedente, perciò doveva essere trattata con molti riguardi; però essa, dopo un relativo essiccamento, si scioglieva sempre molto bene in acqua, circostanza che ne facilitava molto l'analisi, evitando parziali riduzioni. L'essiccamento completo non si è potuto raggiungere appunto per la sua facile decomponibilità.

Piccole quantità di sostanza venivano messe in pesafiltri tarati, essiccate nel modo detto senza oltrepassare la temperatura di 130°, e poi pesate e analizzate. Oltre alle determinazioni della base e dell'acido separatamente, ho fatta anche quella del cromo totale, per avere un termine di riferimento, essendo la sostanza umida.

I risultati esposti sono stati ottenuti da preparati diversi e scelti tra numerosi ugualmente attendibili.

Intanto per il composto $Cr_2(Cr_2O_7)_3$ si calcolano le seguenti percentuali dei componenti:

Cr (base) 13,83 %; Cr (acido) 41,49 %; O 44,68 %
Cr_2O_3 (base) 20,21 %; CrO_3 (acido) 79,79 %; Cr_2O_3 (tot.) 80,85 %

Ora il composto ottenuto è stato analizzato umido, perchè, come si è detto, non si è potuto essiccare sufficientemente, e si è trovato:

gr. 0,4993 hanno dato Cr_2O_3 (totale) 73,18 %;

gr. 1,0607 hanno dato Cr_2O_3 (base) 18,33 % e CrO_3 72,22 % (calc. per differenza).

Se si rapporta 80,85 %, Cr_2O_3 tot. teorico, a quello trovato 73,18 % si calcola:

per Cr_2O_3 % base $\quad 80,85 : 73,18 = 20,21 : x$
per CrO_3 % $\quad 80,85 : 73,18 = 79,79 : y$

$x = 18,30$ % di Cr_2O_3 e $y = 72,17$ % di CrO_3

i quali dati coincidono quasi matematicamente con quelli sperimentali.

Un nuovo preparato all'analisi ha dato:

gr. 1,0082 di sostanza Cr_2O_3 totale 70,87 %;

gr. 1,3600 di sostanza Cr_2O_3 base 17,76 % e Cr acido 36,56 % (per differenza si calcola 36,34 %).

Se analogamente si rapporta il dato teorico a quello trovato 70,87 % di Cr_2O_3 totale.

per Cr_2O_3 % base si calcola 17,72 %
per Cr % acido id. 36,37 %

Anche questi molto coincidenti con i dati sperimentali.

Un altro saggio infine ha forniti i seguenti risultati:

gr. 0.9116 di sost. hanno dato Cr_2O_3 tot. 71,68 %;

gr. 1,2180 di sost. hanno dato Cr_2O_3 base 17,96 % e Cr acido 37,04 % (per differenza si calcola 36,76 %).

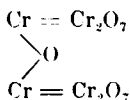
Rapportando come si è detto, si calcola:

per Cr_2O_3 base 17,92 % e per Cr acido 36,78 %

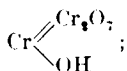
dati coincidenti con quelli sperimentalmente trovati.

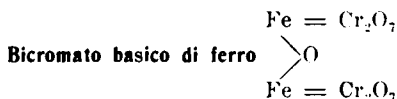
Dunque sciogliendo Cr_2O_3 in CrO_3 si ottiene indiscutibilmente il *bicromato di cromo* della formola $Cr_2(Cr_2O_7)_3$.

Ora debbo far notare che, quando si scioglieva $Cr(OH)_3$ in CrO_3, si formava ugualmente un bicromato di cromo, ma di composizione diversa. Ho ragioni per ritenere che la sostanza essiccata e poco solubile in acqua ottenuta avesse la formula:

$$\begin{array}{l} Cr = Cr_2O_7 \\ \quad \rangle O \\ Cr = Cr_2O_7 \end{array}$$

non solo per dirette osservazioni specifiche, ma anche per l'analogia che essa presenta con gli analoghi composti di alluminio e di ferro, più sotto descritti.

Quando la massa così ottenuta non si è essiccata a temperatura non troppo elevata, essa avrà probabilmente la composizione:

$$Cr \begin{cases} = Cr_2O_7 \\ - OH \end{cases} ;$$

quando invece la temperatura si innalza, due molecole di questo composto, per eliminazione di acqua, danno la suddetta sostanza, la quale è meno solubile della prima in acqua e in acido cloridrico. Così resta spiegata anche la differenza di solubilità su riferita.

Bicromato basico di ferro $\begin{array}{l} Fe = Cr_2O_7 \\ \quad \rangle O \\ Fe = Cr_2O_7 \end{array}$

Si sono messi insieme $Fe(OH)_3$ e soluzione di CrO_3 in acqua; si sono lasciati molto tempo a caldo; la soluzione si è concentrata e poi

si è ripreso con acqua e si è concentrata di nuovo. Quindi si è lasciata a sè per parecchi giorni a freddo, perchè si era osservato che nella diluizione e a caldo si idrolizzava. Si è filtrata per carta e, fatto notevole, il filtro non è stato intaccato; ciò dimostra che l'acido cromico era tutto combinato. Il liquido limpidissimo si è evaporato a b. m.: in principio dell'evaporazione si è osservata la separazione di una sostanza solida rossastra, che probabilmente era un sale basico; ma, continuando l'evaporazione, appena il liquido divenne sciropposo, la sostanza solida ripassò in soluzione. Questa è stata la ragione per la quale ho concentrata al massimo grado possibile la soluzione primitiva, che ho separata dall'idrato di ferro in eccesso; l'evaporazione si è poi continuata in stufa ad aria e il residuo si è seccato a 140° ca.

La sostanza ottenuta così era quasi completamente secca, come si vedrà dai risultati, però non si è creduto opportuno raggiungere il limite estremo, per evitare possibili decomposizioni. Essa con acqua si idrolizza anche a freddo, ma l'aggiunta di poco acido cloridrico la discioglie tutta e bene. Anche in questo caso ho dovuto adoperare tutte le precauzioni nelle pesate e nel processo analitico, che per il precedente sale; però questo composto è molto meno igroscopico.

Ho preparata più volte questa sostanza e i diversi prodotti mi hanno dati tutti risultati attendibili, tra i quali ho scelti i seguenti:

$$\text{Per il composto}\quad \begin{matrix} Fe = Cr_2O_7 \\ \quad\rangle O \\ Fe = Cr_2O_7 \end{matrix} \quad \text{si calcola:}$$

Fe 19,95 %	Cr 37,17 %	O 42,88 %
Fe_2O_3 28,53	Cr_2O_3 54,32	CrO_3 71,47

$Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ 82,85 %.

Sperimentalmente si è trovato:

	Fe	Cr
I gr. 0,4894 di sost. hanno dato	19,80 %	36,97 %
II gr. 0,9684 id. id.	19,85	—
III gr. 0,4143 id. id.	20,00	—

Altra sostanza, che non aveva raggiunto il sufficiente grado di secchezza, ha dato 81,68 % di $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ (sost. gr. 0,2206). Questa percentuale rapportata a quella teorica 82,85, come si è fatto per il sale di cromo, ha dato:

per Fe_2O_3 82,85 : 81,68 = 28,53 : x
per CrO_3 82,85 : 81,68 = 71,47 : y

$$x(Fe_2O_3) = 28.13\ \% \text{ e } y(CrO_3) = 70,46\ \%$$

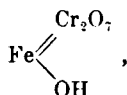
Infatti si è trovato:

I gr. 0,4664 di sost. hanno dato 28,00 % di Fe_2O_3 70,78 % di CrO_3.

II gr. 0,7666 di sost. hanno dato 28,24 % di Fe_2O_3 70,32 % di CrO_3 (calcolato per differenza).

III gr. 0,4142 di sost. hanno dato 28,17 % di Fe_2O_3.

Dunque si è formato un bicromato basico di ferro della formola data; probabilmente nella soluzione si trovava il composto:

$$Fe \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup Cr_2O_7 \\ \diagdown OH \end{matrix} ,$$

che per riscaldamento ha perduta una molecola di acqua e ha data la sostanza descritta.

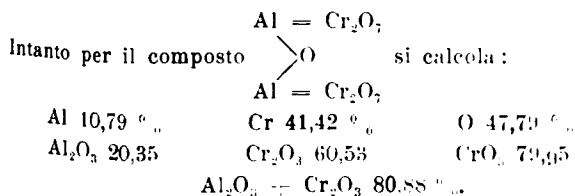
Bicromato basico di alluminio $\begin{matrix} Al = Cr_2O_7 \\ \rangle O \\ Al = Cr_2O_7 \end{matrix}$.

Questo sale si è ottenuto in modo perfettamente analogo ai precedenti. Esso ha gli stessi difetti. È molto più igroscopico degli altri. In acqua si idrolizza; però si scioglie bene in HCl.

Il lavaggio dell'idrato di alluminio separato dal sale è molto penoso; è stato necessario riprenderlo più volte dal filtro, ciò non ostante molto difficilmente si aveva Al_2O_3 completamente libero di Cr_2O_3.

Tra i risultati ottenuti ho scelto i seguenti:

Intanto per il composto $\begin{matrix} Al = Cr_2O_7 \\ \rangle O \\ Al = Cr_2O_7 \end{matrix}$ si calcola:

Al 10,79 % Cr 41,42 % O 47,79 %
Al_2O_3 20,35 Cr_2O_3 60,53 CrO_3 79,95
Al_2O_3 + Cr_2O_3 80,88 %.

gr. 1,0957 di sost. hanno dato 66,44 % di $Al_2O_3 + Cr_2O_3$.

Se si riduce il percento teorico di $Al_2O_3 + Cr_2O_3$, che è di 80.88, a quello trovato, 66,44, si ha:

per Al_2O_3	$80,88 : 66,44 = 20,35 : x$
per Cr_2O_3	$80.88 : 66,44 = 60,53 : y$
per CrO_3	$80,88 : 66,44 = 79.65 : z$

$x = 16,72$ %; $y = 49,73$ %; $z = 65,43$ %.

Sperimentalmente si è trovato:

I gr. 1,9906 di sost. hanno dato 16,95 % di Al_2O_3; Cr_2O_3 49,49 %; CrO_3 65,12 % (calcolati per differenza).

II gr. 1,4956 di sost. hanno dato 16,84 % di Al_2O_3; Cr_2O_3 49,69 %; CrO_3 65,38 %.

Dunque anche dell'alluminio si è formato un bicromato analogo a quello del ferro.

Bicromato di molibdeno $Mo(Cr_2O_7)_3$.

Naturalmente dopo aver ottenuto il bicromato di cromo, ho voluto anche cercare di ottenere i bicromati dei compagni del gruppo del cromo. Ed ho per prima cosa constatato che l'anidride molibdica si scioglie in soluzione acquosa di CrO_3. Quindi ho messo un eccesso di MoO_3 in presenza della soluzione di CrO_3 e ho più volte portato a secco a b. m. e ripresa con acqua la massa per essere sicuro che le due sostanze avessero completamente reagito fra loro. Poi ho decantata la soluzione limpida sovrastante l'eccesso di MoO_3 e l'ho portata a secco. In questo caso sono riuscito a essiccare sufficientemente la sostanza.

Il molibdeno è stato determinato come solfuro col solito metodo; il quale presentava il vantaggio che l'acido solfidrico riduceva anche l'acido cromico a sale di cromo. Però è molto penosa la trasformazione del solfuro di molibdeno a triossido; se si riscalda a temperatura sufficientemente elevata, non si riesce ad operare la completa trasformazione; se invece si innalza un po' più la temperatura, si corre il rischio di perdere MoO_3 per la sua volatilità.

In ogni modo i risultati ottenuti, non ostante questi pericoli, sono più che buoni per trarre una sicura conclusione.

Per il composto $Mo(Cr_2O_7)_3$ si calcola:

Mo 12,90 %; Cr 41,94 %; O 45,16 %.

Sperimentalmente si è trovato:

				Mo %	Cr %
I	gr. 0,7095	di sost.	hanno dato	—	41,70
II	gr. 0,6360	id.	id.	—	42,09
III	gr. 0,8652	id.	id.	12,66	41.97
IV	gr. 0,6036	id.	id.	12,67	—
V	gr. 0,4671	id.	id.	12,60	—

Dunque si è formato il bicromato del molibdeno esavalente sopra indicato.

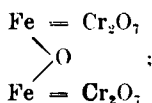
Ho tentato di ottenere per diretta dissoluzione dell'anidride wolframica il corrispondente sale di questo elemento, ma non mi è riuscito. Non ho fatti tentativi indiretti.

Bicromati di uranio.

Ho constatato infine che l'ossido di uranio, U_3O_8, si scioglie in soluzione di CrO_3. Però il prodotto ottenuto non mi ha dati i risultati corrispondenti a quelli che erano da attendersi. Molto probabilmente vi sarà stata una riduzione dell'anidride cromica. E' prevedibile in ogni modo che anche in questo caso si ottengano il bicromato di uranile e il bicromato uranoso. Ma non avendo voluto ritardare la pubblicazione degli altri risultati, ho creduto opportuno di rimettere ad altra occasione lo studio della questione.

Conclusione.

Dunque con sicurezza sono stati ottenuti: il bicromato di cromo $Cr_2(Cr_2O_7)_3$; il bicromato basico di ferro:

$$\begin{array}{l} Fe = Cr_2O_7 \\ \quad \diagdown \\ \quad\quad >O \\ \quad \diagup \\ Fe = Cr_2O_7 \end{array} \quad ;$$

il bicromato basico di alluminio di analoga composizione; il bicromato di molibdeno esavalente $Mo(Cr_2O_7)_3$ e infine si è constatata la probabile

esistenza del bicromato basico di cromo della stessa composizione di quello dell'alluminio e del ferro.

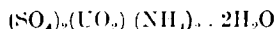
Infine se l'anidride cromica, agendo in soluzione acquosa sugli ossidi e sugli idrati, dà i bicromati corrispondenti, nella sua soluzione deve essere presente l'*acido bicromico* $H_2Cr_2O_7$.

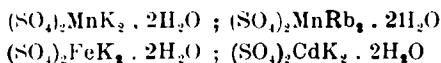
Bologna. — Lab. di Chimica del R. Istituto tecnico. Gennaio 1925.

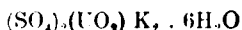
CAROBBI G. — Sul supposto isomorfismo dei composti di uranile con quelli dei metalli isomorfogeni del gruppo del magnesio.

Nella letteratura appare abbastanza diffusa la convinzione, che l'uranile possieda una notevole analogia chimica con i metalli bivalenti del gruppo del magnesio, tanto da far pensare ad un possibile isomorfismo fra i composti corrispondenti dell'uranile e del magnesio, dello zinco, del ferro ferroso ecc.

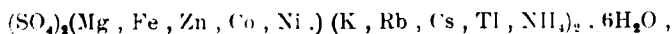
Così, per esempio, Groth nella sua Chemische Krystallographie (II, 483) ritiene probabile che l'uranilsolfato di ammonio diidrato

$$(SO_4)_2(UO_2)\,(NH_4)_2\,.\,2H_2O$$

appartenga allo stesso gruppo dei composti triclini

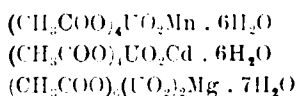
$$(SO_4)_2MnK_2\,.\,2H_2O\ ;\ (SO_4)_2MnRb_2\,.\,2H_2O$$
$$(SO_4)_2FeK_2\,.\,2H_2O\ ;\ (SO_4)_2CdK_2\,.\,2H_2O$$

benchè, in base alle antiche misure di De La Provostaye [1], il sale di uranile risulti monoclino, ma con somiglianze cristallografiche indiscutibili (ritiene sempre Groth) con la serie precedente. Lo stesso Groth [2] pensa alla possibilità di esistenza di composti

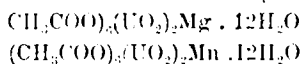
$$(SO_4)_2(UO_2)\,K_2\,.\,6H_2O$$

[1] Ann. Chim. phys., 1842 (3). V, 51. [2] Loc cit. pag. 421.

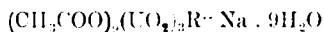
isomorfi con quelli della famosa serie

$$(SO_4)_2(Mg , Fe , Zn , Co , Ni .) (K , Rb , Cs , Tl , NH_4)_2 . 6H_2O ,$$

monoclina.

Tutte queste supposizioni ed altre analoghe non sono state mai sottoposte ad un controllo sperimentale, tanto più necessario, se si pensa che vari composti ben definiti parlano contro l'isomorfismo dell'uranile con i metalli del gruppo del magnesio. Mi limiterò a ricordare gli acetati doppi seguenti:

$$(CH_3COO)_4UO_2Mn . 6H_2O$$
$$(CH_3COO)_4UO_2Cd . 6H_2O$$
$$(CH_3COO)_6(UO_2)_2Mg . 7H_2O$$

ed i corrispondenti nei quali Mg è sostituito da Fe, Ni, Co, Zn;

$$(CH_3COO)_6(UO_2)_2Mg . 12H_2O$$
$$(CH_3COO)_6(UO_2)_2Mn . 12H_2O$$

e gli acetati tripli di formula generale

$$(CH_3COO)_9(UO_2)_3R^{\cdot\cdot} Na . 9H_2O$$

dove $R^{\cdot\cdot}$ indica un metallo del gruppo del magnesio.

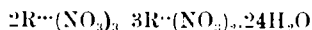
In tutti questi acetati, non si ha il minimo accenno ad una sostituzione isomorfa dell'uranile al Mg, Fe, Zn, ecc.: al contrario, si hanno rapporti stechiometrici semplici e costanti in ogni serie di composti, fra UO_2 da un lato e Mg, Zn, Cd, Mn, ecc. dall'altro.

Anche fra i minerali, del resto, si hanno esempi di composti nei quali l'uranile e qualche metallo del gruppo del magnesio si trovano contenuti secondo rapporti costanti.

Valgano come esempio la torbernite $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$ e l'arseniato corrispondente (zeunerite).

L'esistenza di questi sali doppi a composizione costante, non esclude però, la possibilità di sostituzioni isomorfe dell'uranile al magnesio, allo zinco ecc. Appariva, perciò, necessario eseguire delle ricerche sperimentali, atte a definire la questione.

Iniziai queste ricerche cercando di ottenere un nitrato doppio di uranile e lantanio analogo a quelli della serie:

$$2R^{\cdots}(NO_3)_3\ 3R^{\cdot\cdot}(NO_3)_2.24H_2O$$

dove

$R^{\cdots}$ = $Ce^{\cdots}$, La, Nd, Pr. Sm, Gd, Bi e $R^{\cdot\cdot}$ = Mg, Zn, Co, Ni, Mn,.

La serie è nota da lungo tempo; i primi termini furono preparati da M. Holzmann ([3]), A. Damour e Sainte Claire Deville ([4]), R. Bunsen ([5]), Th. Lange ([6]), H. Ziesche ([7]), e di recente è stata studiata con gran cura da G. Jantsch ([8]).

Disciolsi in acqua a freddo gr. 4,33 di $La(NO_3)_3 . 6H_2O$ e gr. 6.49 di $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, e posi il liquido a svaporare su acido solforico conc. a pressione ridotta. Dopo alcuni giorni si separarono dei cristalli gialli aghiformi o prismatici di $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, completamente esenti di lantanio. Aggiunsi alri due grammi di nitrato di lantanio, ridisciolsi il tutto e concentrai di nuovo su acido solforico concentrato. Si separò anche in queste condizioni il solo nitrato di uranile nettamente cristallizzato e ben riconoscibile per la forma dei suoi cristalli, ristudiati di recente estesamente dal prof. Quercigh ([9]). Restava, così, dimostrata l'inesistenza, almeno delle nostre condizioni sperimentali, del nitrato doppio di uranile e lantanio corrispondente a quelli che il lantanio stesso forma con i metalli della serie magnesiaca.

Nell'ipotesi, però, che il composto in questione potesse stabilizzarsi nei cristalli misti derivanti da una solubilità almene parziale allo stato solido fra il nitrato di uranile e lantanio e i nitrati della serie sopra ricordata, aggiunsi alla soluzione dei nitrati di uranile e lantanio alcuni cristalli del sale $2La(NO_3)_3 . 3Mg(NO_3)_2.24H_2O$ preparati a parte. Concentrando sempre su acido solforico a pressione ridotta si ottenne un primo deposito costituito esclusivamente da $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ in cristalli gialli aghiformi o prismatici e da piccole e sottili tavolette perfettamente incolore del tipo del nitrato doppio di lantanio e magnesio (trigonale scalenoedrico), senza traccia di UO_2. I cristalli presentavano le forme $\{0001\}$, due romboedri $\{10\bar{1}1\}$ e $\{01\bar{1}1\}$ di Groth, con faccettine

([3]) J. prakt. Chem., 75 (1858). 352; Jahresbericht, (1861), 187. ([4]) J., (1858), 135. ([5]) Ann., 105 (1858), 40; J. prakt. Chem,, 73 (1858), 200. ([6]) J. prakt. Chem., 82 (1861), 129. ([7]) J. prakt. Chem., 107 (1869), 65. ([8]) Z. anorg. allgem. chem., 76 (1912), 303. ([9]) Rivista di mineralogia e cristallografia italiana, 44 (1915).

esilissime del prisma $\{11\bar{2}0\}$. Come differenza di *habitus* rispetto ai cristalli ottenuti senza la presenza del nitrato di uranile si può dire che questi erano tabulari secondo la base, tanto da ridursi sovente a laminette molto esili.

Sempre seguendo le stesse direttive teoriche, posi a cristallizzare nelle condizioni sopradette due soluzioni contenenti rispettivamente gr. 0,5 di $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ e gr. 0,3 di $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$; gr. 0,5 di $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$ e gr. 0,4 di $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$.

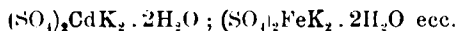
Dopo circa un mese, da ambedue i liquidi si separò una massa cristallina nettamente eterogenea costituita dai soliti cristalli rombici gialli di nitrato di uranile esaidrato e da minutissimi cristalli del tipo del nitrato di magnesio esaidrato perfettamente incolori nel primo caso, da cristallini di $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$, anch'essi perfettamente esenti di UO_2, nel secondo caso.

Allo scopo di maggiormente convalidare le vedute teoriche esposte nella prima parte di questa breve Nota, estesi le mie ricerche ad altri tentativi di preparazione di sali contenenti l'aggruppamento bivalente UO_2 quale possibile sostituente isomorfo di metalli del gruppo isomorfogeno del magnesio.

Come è noto, è stato già descritto da lungo tempo un composto

$$(SO_4)_2UO_2(NH_4)_2 . 2H_2O \quad (^{10}),$$

corrispondente perfettamente, come formula, ai sali

$$(SO_4)_2CdK_2 . 2H_2O \; ; \; (SO_4)_2FeK_2 . 2H_2O \text{ ecc.}$$

Però, mentre questi sono triclini, il composto di uranile, in base ad antiche misure di De La Provostaye [11] sarebbe monoclino. Poteva evidentemente trattarsi di un caso di isodimorfismo. Per verificare una tale ipotesi posi a svaporare a pressione ridotta su acido solforico una soluzione contenente gr. 1,20 di $MnSO_4 . 5H_2O$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4.

Si ottennero i cristalli del solfato doppio di manganese e potassio, che all'analisi si rivelarono completamente esenti di UO_2, anche soltanto in tracce, misti a quelli del sale doppio di uranile e potassio.

[10] Groth, *Chemische Krystallographie*. 2, 483. [11] Ann. chim. phys., [3], 5, 51 (1842).

Era possibile, inoltre, che l'uranile potesse sostituire, almeno parzialmente, il magnesio ecc. nella nota serie monoclina $R^{\cdot}_2 R^{\cdot\cdot} (SO_4)_2 . 6H_2O$, dove $R^{\cdot} = K, Rb, Cs, Tl^{\cdot}, NH_4$ e $R^{\cdot\cdot} = Mg, Fe^{\cdot\cdot}, Zn, Co, Ni$.

Sciolsi in acqua a freddo:

gr. 1,44 di $ZnSO_4 . 7H_2O$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4, e, poi, gr. 1,39 di $FeSO_4 . 7H_2O$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4 e concentrai le soluzioni su acido solforico a pressione ridotta.

Non ottenni cristalli misti in alcun caso.

Dalla prima soluzione si ebbero tre successivi depositi.

Il primo era quasi esclusivamente costituito da bellissimi cristallini monoclini del noto sale $ZnK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ e da qualche raro cristallino del sale di uranile.

Il secondo ed il terzo deposito erano costituiti, quasi del tutto, dal sale di uranile.

Sui cristalli di $ZnK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ da me ottenuti si può dire che erano molto tabulari secondo la base. Essi presentavano le forme $\{001\}$, $\{110\}$, $\{20\bar{1}\}$ molto piccole, esilissime $\{111\}$, $\{120\}$, $\{011\}$. È interessante il fatto che la presenza del solfato di uranile non influisce sull'*habitus* dei cristalli, i quali, come risulta dalle ricerche di Tutton ([12]) hanno, appunto, questo abito, e spesso presentano il prisma $\{120\}$, raro negli altri solfati della serie e frequente in quelli contenenti zinco.

Dalla seconda soluzione si ebbe un primo deposito di solfato doppio esaidrato di $Fe^{\cdot\cdot}$ e K, costituito da grossi cristalli lievemente verdolini che spremuti alla pompa ed asciugati fra carta, si rivelarono completamente esenti di uranile. I cristalli erano schiacciati secondo la base, che misurava in alcuni casi 5 mm. nella direzione dell'asse *b*. In essi era fortemente esteso il pinacoide $\{20\bar{1}\}$. Presentavano la combinazione $\{001\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ piccolo, $\{20\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$ e $\{011\}$.

Concludendo: almeno nelle condizioni sperimentali in cui ho operato io, è da escludersi qualsiasi sostituzione isomorfa, anche parziale, dell'aggruppamento bivalente UO_2 ai metalli bivalenti del gruppo isomorfogeno del magnesio.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

([12]) J. Chem. Soc., T. **63**, 344 (1893); Z. für Krystall., **21**, 494 (1893).

CAROBBI G. e CAGLIOTI V. — Sulla non esistenza del solfato doppio $MnK_2(SO_4)_2$.

Nel 1902, F. R. Mallet ([1]) ha descritto parecchi solfati doppi, rispondenti alla formula generale $R^{\cdot}_2SO_4.M^{\cdot\cdot}SO_4(R^{\cdot} = K,Rb,Tl; M^{\cdot\cdot} = Mg, Mn,Ni,Co)$, da lui preparati fondendo i componenti, presi nelle quantità richieste dalla formula, e lasciando, poi, lentamente cristallizzare la massa fusa. Dei solfati doppi studiati dal Mallet, due erano stati già ammessi nella letteratura chimica, e, precisamente, $MgSO_4.K_2SO_4$, già ottenuto da Berthelot e Ilosvay ([2]), pure per fusione dei componenti, e $NiSO_4$—K_2SO_4, ricordato nel trattato di Gmelin ([3]).

Il Mallet trovò che i suoi composti cristallizzavano in tetraedri regolari, ed avevano, perciò caso veramente notevole, la stessa forma cristallina dei solfati doppi della serie della langbeinite, pure risultanti da un solfato alcalino (del gruppo del potassio) e da uno del gruppo del magnesio, ma di formula $2M^{\cdot\cdot}SO_4,K_2SO_4$. Lo stesso Mallet ([4]) preparò una serie di questi sali, tutti cristallizzati in tetraedri o in ottaedri, risultanti dalla combinazione dei due tetraedri positivo e negativo, presso a poco ugualmente estesi.

Nel 1907, R. Nacken ([5]) pubblicò i risultati delle sue ricerche sul sistema $MgSO_4.K_2SO_4$: nelle condizioni nelle quali il Nacken eseguì l'analisi termica non si formò altro composto che quello corrispondente alla langbeinite naturale, rinvenuta in alcuni depositi salini, $2MgSO_4.K_2SO_4$. L'esistenza del composto $MgSO_4.K_2SO_4$ di Berthelot e Ilosvay e di Mallet veniva, così, ad essere resa dubbia, perchè questi studiosi avevano preparato il loro composto per fusione dei componenti, nelle stesse condizioni nelle quali si esegue l'analisi termica, per mezzo della quale, però, il Nacken non aveva, come si è detto, potuto ottenere altro solfato doppio che la langbeinite.

Per alcune nostre ricerche, ci era necessario stabilire se, per fusione del solfato manganoso e del solfato potassico, si può preparare o no oltre al sale doppio $2MnSO_4.K_2SO_4$, appartenente alla serie della langbeinite, anche l'altro composto $MnSO_4.K_2SO_4$, descritto da Mallet.

([1]) J. Chem. Soc., 81, II, 1546 (1902). ([2]) Ann. chim. phys (V). 29, 329 (1883). ([3]) Handbuch der anorg chemie III 360. ([4]) J. chem. soc., 77, 216 (1900). ([5]) *Nacken K.*, Gesell. Wiss. Göttingen, 602 (1907).

Senza eseguire l'analisi termica del sistema $MnSO_4—K_2SO_4$ noi abbiamo pensato che si poteva raggiungere rapidamente lo scopo di stabilire la formazione o meno del sale doppio $MnSO_4.K_2SO_4$, determinando le proprietà fisiche dei cristallini tetraedrici che si ottengono, secondo Mallet, per cristallizzazione di miscugli fusi di solfato di manganese e di potassio nelle proporzioni sia di 2:1, che di 1:1. Evidentemente, se quei tetraedri possiedono rispettivamente le due formule $2MnSO_4.K_2SO_4$ e $MnSO_4.K_2SO_4$, il peso specifico e l'indice di rifrazione dovranno essere nettamente diversi.

Abbiamo cominciato col preparare il composto $2MnSO_4.K_2SO_4$ per fusione nel forno elettrico di un miscuglio intimo dei componenti, nel rapporto indicato dalla formula.

Abbiamo trovato conveniente introdurre nel forno portato già a circa 800° il crogiuolo nel quale si trovavano i due sali. Lasciando cristallizzare lentamente la massa fusa si ottennero dei bellissimi tetraedri che raggiungevano anche 2 mm., benchè raramente, nella loro maggiore dimensione, riuniti spesso in magnifici gruppi paralleli, con gli assi e collineari. Le facce dei tetraedri sono sempre conformate a tramoggia. Nella parte superiore della massa solidificata si scorgevano delle bellissime forme arborescenti, costituite da minuti tetraedri. Come nei cristalli di Mallet, anche nei nostri non vi è alcuna altra forma oltre il tetraedro.

L'esame microscopico dimostra che il miscuglio fuso ha cristallizzato integralmente sotto forma di tetraedri di colore roseo pallidissimo e non si scorge la minima particola birifrangente.

Il peso specifico dei tetraedri di $2MnSO_4.K_2SO_4$ è risultato uguale a 3,02-3,03 in varie determinazioni eseguite col metodo della sospensione, usando lo joduro di metilene, diluito col toluene, e la bilancia di Westphal.

L'indice di rifrazione, determinato mediante la linea di Becke, è risultato uguale a 1,572 per la luce del sodio.

Stabilite, così, le proprietà del composto $2MnSO_4.K_2SO_4$, abbiamo fuso un miscuglio dei due solfati nelle proporzioni 1:1. Si sono ottenute le stesse forme arborescenti e gli aggregati paralleli di tetraedri già descritti, con la sola differenza che i cristallini singoli erano molto più piccoli che nella precedente esperienza. L'esame microscopico ha dimostrato, poi, che il prodotto della fusione non era omogeneo: accanto ad una sostanza monorifrangente, cristallizzata in tetraedri, se ne vedeva un'altra, nettamente birifrangente, costituita, almeno in buona parte, da solfato di potassio.

Il composto birifrangente è così intimamente commisto ai gruppetti di tetraedrini, che è impossibile isolare qualcuno di questi ultimi

perfettamente puro per determinarne esattamente il peso specifico. Ci si è dovuti limitare a dei gruppi che al microscopio, apparivano quasi privi di solfato di potassio. Diverse determinazioni del peso specifico, pure eseguite col metodo della sospensione, hanno dato valori compresi fra 2,98 e 2,99, pochissimo inferiori a quelli trovati per il composto puro $2MnSO_4.K_2SO_4$.

D'altra parte, nel nostro caso, dovevano necessariamente trovarsi dei valori più bassi, data la presenza del solfato potassico, il cui peso specifico non è che di 2,666.

Per l'indice di rifrazione si è trovato lo stesso valore che nei cristalli di $2MnSO_4.K_2SO_4$.

Da quanto si è esposto, emerge chiaramente, che i tetraedri che si formano durante la solidificazione di masse fuse di solfato manganoso e di solfato potassico nelle proporzioni di 1:1, sono perfettamente identici a quelli di composizione $2MnSO_4.K_2SO_4$.

Le nostre esperienze estendono alla coppia $MnSO_4$-K_2SO_4 i risultati ai quali è pervenuto Nacken nello studio del sistema $MgSO_4$-K_2SO_4. Possiamo, perciò, concludere che per fusione diretta dei solfati alcalini del gruppo del potassio con quelli della serie magnesiaca non si formano altri composti che quelli corrispondenti alla langbeinite $2MgSO_4$-K_2SO_4, di formula generale $2R^{\cdot\cdot}SO_4.R^{\cdot}SO_4$. I solfati doppi di formula $R^{\cdot\cdot}SO_4.R^{\cdot}SO_4$, descritti, specialmente dal Mallet, non si formano, almeno nelle nostre condizioni sperimentali. Che sia così, del resto, lasciano pensare le stesse esperienze del Mallet. Egli, infatti, riconosce che i suoi prodotti contenevano quantità maggiori o minori di sostanze birifrangenti, così intimamente mescolate ai tetraedrini da rendere, di solito, impossibile una separazione. La massa media poi, doveva necessariamente rispondere alla formula $R^{\cdot\cdot}SO_4.R_2^{\cdot}SO_4$, che era appunto quella del miscuglio fuso.

Napoli. — **Istituto di chimica generale della R. Università.**

ZAMBONINI F. e CAROBBI G. — **Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, del composto $Mn_2K_2(SO_4)_3$.**

Le stalattiti che pendevano dalla volta della cupola lavica, formatasi al Vesuvio nel Settembre-Ottobre 1922, presentano un notevole interesse, dal punto di vista della Mineralogia Vesuviana. Uno di noi, (¹) F. Zambonini, infatti, in alcune di esse raccolte dal prof. Malladra il 5 Febbraio 1923, riconobbe il solfato sodico anidro, nettamente definito ed anche ben cristallizzato (thènardite). L'abbondanza del solfato sodico tra i prodotti che tappezzavano le pareti della grotta formatasi sotto quella cupola di lava è stata, in seguito, constatata dall'altro di noi, insieme al laureando sig. V. Caglioti (²).

Dalle nostre ricerche è risultato che quelle stalattiti hanno composizione molto variabile, pur essendo sempre i loro costituenti essenziali la thènardite, l'alite e la silvite, quest'ultima molto subordinata. Frequentissime sono anche piccole quantità di aftitalite. Si tratta in ogni caso, di prodotti di composizione veramente eccezionale per il Vesuvio. Uno di noi (³) fece notare parecchi anni or sono che le grandi conflagrazioni vesuviane presentano sempre qualche cosa di caratteristico dal punto di vista della natura e della quantità dei minerali originatisi in seguito alle eruzioni stesse. Ora, quella osservazione si può estendere anche ai periodi di attività che intercedono tra due grandi incendi. Molti esempi interessanti se ne potrebbero indicare, ricorrendo alle numerose osservazioni eseguite specialmente dopo l'eruzione del 1822, ma, senza dilungarci, ci limiteremo a ricordare, come, dal punto di vista dei minerali formatisi, si ebbero, nel periodo che va dal 1890 al 1900; dei periodi distinti ben caratterizzati. Così, tra la fine del 1892 ed i primi del 1893, si ebbe una notevole formazione di euclorina, e nello stesso periodo si raccolsero le note e bellissime lamine di aftitalite. Dopo l'eruzione cominciata il 3 Luglio 1895 si formò abbondantemente l'eritrosiderite. Anche negli ultimi anni, le osservazioni di uno di noi hanno permesso di stabilire che, mentre certi minerali, come l'eritrosiderite, si sono originati, si può dire, senza interruzione,

(¹) Rend. Accad. Lincei 1923. (5ª) XXXII, 2° Sem. 1922. (²) Rend R. Accad. Scienze Fisiche e Nat. di Napoli. Seduta del 1° Marzo 1924. (³) F. Zambonini. Atti R. Accad. Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1906, XIII. (2ª), N. 8.

altri, invece, si sono formati soltanto per breve tempo. Tale è il caso, per esempio, dell'euclorina e della palmierite, descritti da uno di noi [4] Anche la thènardite si è osservata, finora, soltanto nelle stalattiti della cupola lavica su ricordata.

Le stalattiti in questione presentavano un particolare interesse per la presenza del manganese in quantità non trascurabili. Trattandosi di un elemento riscontrato di rado fra i prodotti delle fumarole vesuviane fummo indotti a ricercare se era possibile stabilire sotto forma di quale o di quali composti quell'elemento era presente.

L'unico composto definito di manganese finora osservato al Vesuvio [5] come prodotto di attività fumarolica è la cloromanganocalite, trovata da Johnston-Lavis e da Lacroix in un grande blocco di leucotefrite rigettato dal Vesuvio durante l'ultima eruzione cominciata il 6 aprile 1906. Questo minerale, di formula $4\,KCl.MnCl_2$, appartiene al sistema trigonale, e possiede proprietà ottiche ben definite, atte a permetterne il riconoscimento anche in un miscuglio di sali. Tutte le indagini da noi eseguite. però, non hanno condotto ad un risultato positivo.

Abbiamo pensato, allora, che il manganese potesse trovarsi, almeno in parte, nelle stalattiti da noi studiate, allo stato di solfato, e precisamente, di solfato doppio di manganese e potassio. È ben noto, infatti che esiste un composto $2MnSO_4.K_2SO_4$, le proprietà del quale sono state appositamente definite da uno di noi e dal Sig. Caglioti [6].

Questo composto, che può considerarsi come una langbeinite, $2MgSO_4.K_2SO_4$ di manganese, cristallizza, per fusione dei componenti e successiva cristallizzazione, in nitidi tetraedri, con indice di rifrazione $= 1.572$ per la luce del sodio e peso specifico $= 3.02 - 3.03$.

L'esame microscopico delle stalattiti della cupola lavica originatisi nel settembre-ottobre 1922, permise di riconoscere alcuni rari e piccolissimi tetraedri, ora nitidi ed isolati, ora, invece, riuniti in gruppetti, talvolta, anche, con spigoli arrotondati, ovvero con una marcata tendenza a passare a deltoidi dodecaedri.

I tetraedri in parola, di un colore roseo lievissimo, sono quasi sempre intimamente commisti con la thènardite e la alite. Si comprende perciò, come sia stato impossibile il separarli allo stato puro mediante i liquidi pesanti.

[4] F. Zambonini. Bollettino R. Comit. Geol. d'Italia, 1920-21, XLVIII. N. 3.
[5] Il cloruro manganoso $MnCl_2$ (*scacchite*) non è stato fino ad oggi. mai trovato al Vesuvio sotto forma di fase definita. [6] G. Carobbi e V. Caglioti. Rendiconto R. Accad. Sc. Fis. e Mat. di Napoli. Adunanza del 1 e 9 Marzo 1924.

Otticamente, essi sono del tutto monorifrangenti, senza traccia di anomalie ottiche. L'indice di rifrazione, determinato col metodo dell'immersione è risultato uguale a 1,57 per la luce del sodio, identico, quindi, a quello del composto $2MnSO_4.K_2SO_4$.

L'identità della forma cristallina e dell'indice di rifrazione basta ad identificare i cristallini osservati nelle stalattiti vesuviane con il sale doppio $K_2Mn_2(SO_4)_3$. Ad ogni modo, si è verificata la presenza in essi del manganese, trattandoli, al microscopio, con solfuro di ammonio. Sono diventati opachi, carnicini, precisamente come fanno i frammentini dei cristalli artificiali. Si è anche constatato microchimicamente che contengono potassio.

Possiamo, perciò, ritenere dimostrata nelle stalattiti pendenti dalla volta della cupola lavica formatasi nel *settembre-ottobre* 1922, del composto $K_2Mn_2(SO_4)_3$, finora non osservato in natura, e che proponiamo di distinguere col nome di *manganolangbeinite*. È molto verosimile che a questo minerale abbiano appartenuto gli aciculi bianchi sottilissimi di « solfato manganoso », che Monticelli e Covelli rinvennero, accompagnati da cloruri e solfati di sodio e di rame, nelle cavità delle scorie esposte ai vapori delle fumarole ad anidride solforosa, dopo l'eruzione dell'ottobre 1822 (7).

Napoli. — Istituto di chimica generale della R. Università.

CIUSA R. e PARISI E. — Sui perossidi delle aldossime. - (Nota III) (1).

Ai perossidi delle aldossime aromatiche, e che si ottengono da queste coi metodi di ossidazione più svariati — ferricianuro di potassio (2), ipoclorito (3), iodio e carbonato sodico (4), acido nitroso (5), nitrito d'amile (6), ipoazotide (7) — fu assegnata da Beckmann la formula : RCH = N—O—O—N = CH.R, formula accettata da tutti senza alcuna discussione.

(7) Prodromo della Mineralogia Vesuviana, 1825, pag. 99.

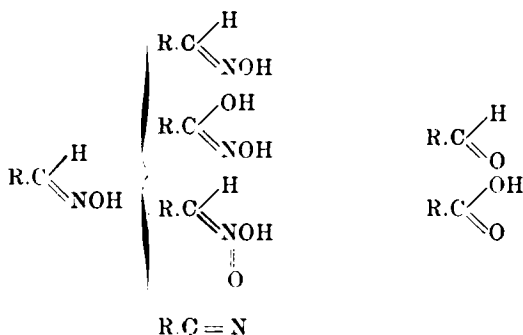
(1) *Ciusa R.* e *Parisi E.*, questa Gazzetta, 53, 143 (1923); Ibid. p. 667. (2) *E. Bekmann*, Ber., **22**, 1589 (1889). (3) *G. Ponzio*, Atti Accad. di Torino, **41**, (1905-1906). (4) *Robin*, Ann. chim. (9) **16**, 77 (1921). (5) *E. Beckmann*, Ber. **22**, 1591 (1889). (6) *Minunni* e *Ciusa*, Atti Rend. Accad. Lincei, **14**, II, 518 (1905). (7) *R. Scholl*, Ber. 23, 3496 (1890); *G. Ponzio*, questa Gazzetta, **36**, II, 287 (1906).

Mentre però s'accordano con questa formula sia la proprietà di esplodere più o meno vivacemente per riscaldamento, come quella di mettere in libertà iodio dallo ioduro di potassio, il modo di comportarsi all'ossidazione, riduzione, la natura dei prodotti di scomposizione non si spiegano tanto facilmente: come pure non si capisce perchè non debbano esistere i perossidi delle chetossime.

Qualche cosa di simile avvenne per i cosidetti perossidi delle gliossime: la formula di perossido di Koreff ([8]) fu accettata per lungo tempo dai diversi ricercatori, finchè successivamente Werner ([9]) e Wieland ([10]) credettero opportuno considerare tali perossidi delle gliossime come ossofurazani, coll'ossigeno all'azoto (Werner) o coll'ossigeno a ponte (Wieland). Tali formule furono poi ritenute non sostenibili da Angeli ([11]) che con le sue ricerche porta dei dati in appoggio ad una formula proposta precedentemente da Green e Rowe ([12]). Niente di più naturale perciò che la formula dei perossidi delle aldossime debba essere messa in discussione ([13]).

È necessario anzitutto osservare che i diversi prodotti che si ottengono nella scomposizione del perossido — scomposizione spontanea ([14]) o per riscaldamento nei diversi solventi ([15]) o nella cristallizzazione dal cloroformio ([16]), nel quale i perossidi in questione sono più solubili che negli altri solventi — sono di due specie: monomolecolari e bimolecolari. I primi: *aldossima inalterata*, acido idrossamico, fenilnitrometano, nitrile, aldeide ed acido carbossilico:

$$R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/H}{\backslash\backslash NOH} \quad \left| \begin{array}{l} R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/H}{\backslash\backslash NOH} \\ R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/OH}{\backslash\backslash NOH} \\ R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/H}{\backslash\backslash NOH} \\ \qquad \Vert \\ \qquad O \end{array} \right. \qquad \begin{array}{l} R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/H}{\backslash\backslash O} \\ R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/OH}{\backslash\backslash O} \end{array}$$

$$R.C \equiv N$$

([8]) *Koreff*, Ber., 19, 181 (1885). ([9]) *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie Jena, 260 (1904). ([10]) *Wieland* e *Semper*, Ann. 358, 66 (1908). ([11]) *Angeli*, questa Gazzetta, 46, II, 300 (1916). ([12]) *Green* e *Rowe*, Chem. Zentr., II, 878 (1913); ibid. I, 392 e 533 (1914). ([13]) *R. Ciusa* e *E. Parisi*, questa Gazzetta, 53, 671 (1923). ([14]) *Robin*, Ann. chim. (9) 16, 89 (1921); *E. Parisi*, questa Gazzetta 54, 486 (1924). ([15]) *Beckmann*, Ber., 22, 1588 (1889). ([16]) *Wieland* e *Semper*, Ber. 39, 2522 (1906).

sono evidentemente in stretto rapporto genetico coll'ossima [17]. A questi composti può aggiungersi il derivato carbossilico della ossima:

$$R.CO-O-N=CH.R$$

I secondi, quelli che abbiamo chiamati bimolecolari: furazano, dibenzenilazossima, α- e β-dibenzenilossoazossima [18], il perossido della gliossima stanno invece in stretto rapposto con un prodotto di ossidazione dell'ossima: l'*ossido del nitrile*:

$$\begin{matrix} R.CH:NOH \\ \downarrow\uparrow \\ R.CH:N-H \\ | \\ O \end{matrix} \xrightarrow{O} R.C \vdots N:O \rightleftarrows R.C \overset{O}{\wedge} : N$$

$$\begin{matrix} R.C \vdots N:O \\ + \\ R.C \vdots N:O \end{matrix} = \begin{matrix} R.C — N \\ | \quad O\diamond O \\ R.C — N \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R.C \vdots N:O \\ + \\ O:N \vdots C\,R \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \begin{matrix} R.C = N \\ | \qquad >O \\ N = C< \quad R \\ \| \\ O \end{matrix} \\ \searrow \begin{matrix} O \\ \| \\ R.C = N \\ | \qquad >O \\ N = C< \quad R \end{matrix} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R.C \vdots N:O \\ + \\ R.C \vdots N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.C = N \\ | \qquad >O \\ R.C = N \end{matrix}$$

Che questo modo di vedere sia verosimile lo si può anche dedurre dal fatto che nell'azione degli alcali sulle clorossime [19], reazione dalla

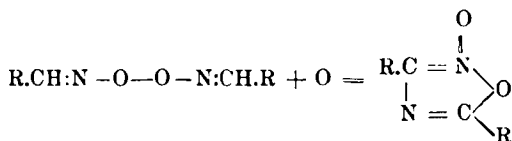
[17] *Ciusa* e *Parisi*, questa Gazzetta, **53**, 145 e seg. (1923); ibid., 670 e seg. E' interessante notare che nella scomposizione del perossido della benzaldossima in potassa alcoolica, invece dell'α-benzaldossima, che sempre si ottiene in quantità elevata con tutti gli altri metodi di scomposizione, si ha la β benzaldossima. *E. Parisi*, questa Gazzetta, **54**, 488 (1924). [18] *E. Parisi*, Atti Acc. Lincei, **32**, I, 572. [19] *A. Werner* e *Buss*, Ber., **27**, 2199 (1894).

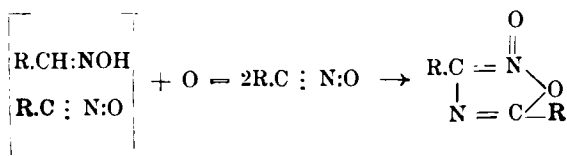
quale si ottiene l'ossido del nitrile ([20]), si isolano appunto i prodotti su scritti.

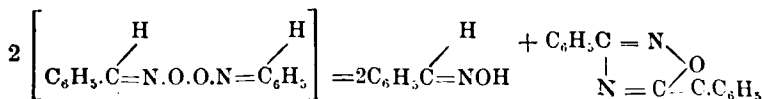
Gli stessi composti monomolecolari e bimolecolari accompagnano sempre la formazione dei perossidi.

Da queste considerazioni noi eravamo giunti alla convinzione che i perossidi in questione sieno una combinazione molecolare dell'*ossima inalterata coll'ossido del nitrile.*

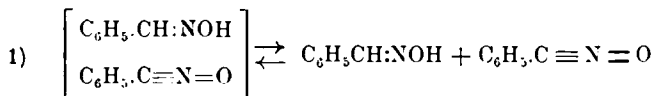
Alcuni fatti noti parlano in appoggio a questo modo di vedere: primo di tutti l'ossidazione. Robin ([21]) per ossidazione del perossido della benzaldossima ottenne la α-dibenzenilossoazossima:

$$R.CH{:}N-O-O-N{:}CH.R + O = \begin{matrix} R.C = \overset{\overset{O}{\uparrow}}{N} \diagdown \\ | \quad\quad\quad O \\ N = C \diagup \diagdown R \end{matrix}$$

passaggio alquanto difficile a comprendersi, mentre colla formula da noi proposta la formazione di un tale composto si comprende facilmente ammettendo che in un primo tempo anche la seconda molecola di ossima inalterata si ossidi ulteriormente ad ossido del nitrile, e le due molecole di questo si condensino assieme per dare la α-dibenzenilosso-azossima

$$\begin{bmatrix} R.CH{:}NOH \\ R.C \vdots N{:}O \end{bmatrix} + O = 2R.C \vdots N{:}O \rightarrow \begin{matrix} R.C = \overset{\overset{O}{\|}}{N} \diagdown \\ | \quad\quad\quad O \\ N = C \diagup R \end{matrix}$$

Per ciò che si riferisce alla scomposizione ed alla quantità di ossima che si può isolare, Robin (l. c.) determina che per ogni due molecole di perossido si formano due mol. di ossima ed una mol. di ossoazossima ed ammette che la reazione avvenga secondo lo schema seguente:

$$2\left[C_6H_5.\overset{H}{C}{=}N.O.O.N{=}\overset{H}{C_6H_5}\right] = 2C_6H_5\overset{H}{C}{=}NOH + \begin{matrix} C_6H_5C = N \diagdown \\ | \quad\quad\quad O \\ N = C \diagup C.C_6H_5 \end{matrix}$$

([20]) *Wieland*, Ber., 42, 4207 (1909). L'ossido del nitrile viene trasformato dallo HCl conc. in acido benzoico e idrossilamina; ridotto con polvere di Zn e ac. acetico da benzonitrile. ([21]) *Robin*, l. c.

Secondo il nostro modo di vedere la scomposizione avviene per dissociazione del complesso e trasformazione successiva dell'ossido del nitrile; quest'ultima trasformazione, che non è reversibile, fa si che la reazione proceda tutta nel senso della scomposizione.

$$1)\quad \left[\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}NOH \\ C_6H_5.C{\equiv}N{=}O \end{array}\right] \rightleftarrows C_6H_5CH{:}NOH + C_6H_5.C \equiv N = O$$

2) $2.C_6H_5.C \equiv N = O \longrightarrow$ Prodotti di polimerizzazione e di condensazione.

Già nella cristallizzazione dei perossidi in questione dal cloroformio il rendimento in sostanza pura è sempre assai scarso.

La scomposizione in benzolo a caldo è completa: l'ossima che si forma in questo caso si può mettere in evidenza sia precipitandola sottoforma di cloridrato della β-ossima, sia estraendola con potassa e riprecipitandola con anidride carbonica.

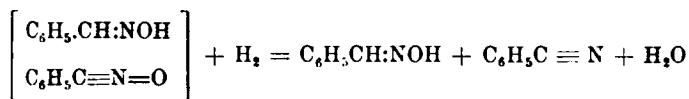
La quantità di ossima che si riesce ad isolare è abbastanza grande. A questo scopo gr. 8,85 di perossido si sciolgono, scaldando a ricadere, in 100 cm^3 di benzolo anidro. In 50 cm^3 di questa soluzione, corrispondente a gr. 4,43 di perossido di ossima, si fa gorgogliare dell'acido cloridrico secco. Per filtrazione si ottennero gr. 2,12 di cloridrato della β-ossima.

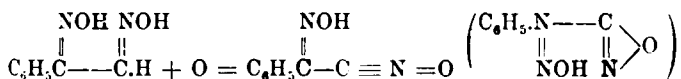
Nelle stesse condizioni da gr. 3 di ossima pura sciolta in benzolo si ottennero gr. 3,6 di cloridrato: tenendo conto di questa esperienza si può dire che gr. 2,12 di cloridrato corrispondono a gr. 1,75 di ossima invece di 2,19 calcolato: nella scomposizione del perossido il 79 % dell'ossima che entra a formare il complesso si riottiene quindi inalterata: non bisogna dimenticare che fra i prodotti della reazione si riscontra l'aldeide e l'acido benzoico.

Un'altra conferma alla nostra formula è data dai prodotti che si ottengono per riduzione del perossido della benzaldossima con zinco ed acido acetico: in assenza ed in presenza di alcool siamo riusciti ad isolare l'ossima, il nitrile, l'acido benzoico e la benzamide. Per quanto i rendimenti anche in questo caso non siano quantitativi, poichè si è ottenuto da gr. 8 di perossido gr. 2,7 di ossima anzichè 4, e gr. 0,7 di acido benzoico, gr. 2,1 di nitrile e benzamide, tuttavia la formazione

([22]) *G. Ponzio,* questa Gazzetta. 53, 379 (1923).

di tali composti si comprende assai chiaramente dalla formula da noi proposta:

$$\begin{bmatrix} C_6H_5.CH{:}NOH \\ C_6H_5C{\equiv}N{=}O \end{bmatrix} + H_2 = C_6H_5CH{:}NOH + C_6H_5C \equiv N + H_2O$$

Non ci pare inutile ricordare che recentemente G. Ponzio ha dimostrato che al perossido della feuilgliossima ([22]) spetta la costituzione di un ossido dell'ossima del cianuro di benzoile:

$$C_6H_5\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-\!\!-\!\!-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}.H + O = C_6H_5\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-C \equiv N = O \quad \left(\begin{matrix} C_6H_5.\underset{\underset{NOH}{\|}}{N}-\!\!-\!\!-\underset{\underset{N}{\|}}{C} \end{matrix} \!\!>\! O \right)$$

Si tratta come si vede di un composto nel quale le due funzioni di ossima e di ossido di nitrile appartengono alla stessa molecola, mentre nel caso dei cosidetti perossidi delle aldossime apparterrebbero a due molecole differenti.

Anche la poca solubilità non è in disaccordo colla costituzione complessa da noi assegnata ai perossidi in questione.

Per ciò che si riferisce alla scomposizione con leggera esplosione ed alla proprietà di mettere in libertà iodio dagli ioduri basterà ricordare da una parte che il trimero dell'ossido del benzonitrile descritto da Wieland ([23]) fonde con leggera esplosione e detona se scaldato rapidamente, e dall'altra che il derivato benzoilico dell'ossima stessa, che pure si riscontra fra i prodotti di ossidazione del perossido, mette in libertà lo iodio degli ioduri ([24]).

In ultimo ci sembra opportuno ricordare che non si conoscono, come si è detto, i perossidi delle chetossime.

Bologna-Bari. — Istituto di chimica generale dell'Università. Febbraio 1925.

([23]) *Wieland*, Ber., **42**, 806 (1909); ibid., **39**, 1486; **40**, 1667 e 1673. ([24]) *Robin*, l. c., 93.

GIUA Michele. — Miscugli di esplosivi nitrati. Rispòsta a due chimici del Bureau of Mines di Pittsburgh.

Alcune mie ricerche sopra vari sistemi binari fra nitrocomposti aromatici, pubblicate circa dieci anni fa (1). hanno dato origine ad alcune osservazioni, dapprima del prof. Bell (2), indi dei chimici del Bureau of Mines di Pittisburgh, Taylor e Rinkenbach (3). Col Bell sostenni una lunga discussione sulle colonne di questa Gazzetta e in quelle del *Journal of the american chemical Society* (4) e misi in evidenza che la divergenza fra i miei risultati e quelli del Bell era dovuta al fatto, che mentre i miei dati erano *sperimentali*, quelli del Bell venivano *estrapolati* su questi. Fu cosi chiarito l'errore attribuitomi sullo *inizio della cristallizzazione* ed io credevo che il lettore americano, al quale poteva interessare l'argomento, fosse completamente edotto della questione. La quale è semplicemente nei seguenti termini: *fra le conclusioni di Bell e quelle mie non è possibile un accordo perchè i dati non sono comparabili fra loro*. Si potrà discutere solo se sia preferibile fermarsi ai *dati sperimentali*, come ho io fatto, oppure rigettare questi e assumerne altri *estrapolati*, come ha fatto il Bell. Tanto vero che chi in simili ricerche, accetta i soli dati sperimentali, giunge a risultati concordanti con quelli miei (5).

Con i chimici del Bureau of Mines di Pittsburgh, C. A. Taylor e W. G. Rinkenbach, io mi trovo in una posizione assai curiosa. Essi pubblicano ricerche da me già rese note da circa un decennio e fingono di ignorarle, laddove i risultati coincidono; mentre in pubblicazioni, diciamo pure suppletive, affermano che i miei risultati sono.... errati.

Risponderò per l'ultima volta, con la speranza di essere compreso.

Ai sigg. Taylor e Rinkenbach dissi recentemente nel *Giornale di Chimica industriale ed applicata*, a proposito delle miscele di TNT e

(1) Ber., 47, 1718 (1914); Questa Gazzetta, 45, I, 339, 557; 2, 32 (1915); 46, II, 272 (1916); Zeit. ges. Schiess und Sprengstoffw, 10, 111 (1915). (2) Journ. ind. Eng. chem., 11, 1124 (1919). (3) Journ. am. chem. soc. 45, 44 (1923); J. Ind. chem., 15, 73 (1923). (4) Questa Gazzetta, 50, II, 101 (1920): J. am. chem. soc., 45, 1725 (1923). (5) Si confrontino per es. le ricerche di Wogrinz e Vărf Zeit. Schiess u. Sprengstoffwesen, 14, 249, 267 (1919) e degli stessi chimici americani Macleod, Pfund e Kilpatrick, Journ. am. chem. Soc., 44, 2260 (1922).

tetrile, quanto fosse poco corretto il loro modo di procedere a mio riguardo. Nel 1916 il signor Taylor contraddisse i miei risultati sulla esistenza di un composto di addizione fra TNT e tetrile (6) ed io risposi nel mio volume sugli esplosivi che i suoi risultati sulla detonazione delle miscele di TNT e tetrile corroboravano invece le mie precedenti ricerche; nel 1923 Taylor e Rinkenbach pubblicano un lavoro dal titolo: *Estimation of the proportion of TNT and tetryl from the Freezing point curve* (7), confermano l'esistenza del composto di addizione da me trovato, ma non ricordano più nè la loro precedente conclusione, nè l'inesattezza del signor Taylor nel contraddirmi! Solo ricordano il mio nome per attribuirmi un errore immaginario. Nè la mia risposta nel *Giornale di Chimica industriale ed applicata*, nè quella nel *Journal of the american chemical Society* hanno richiamato l'attenzione dei detti chimici sopra l'errore... immaginario attribuitomi, ma essi continuano a ignorare le mie ricerche o a citarle in modo inesatto. Mi spiego. Nel 1923 Taylor e Rinkenbach (8) hanno pubblicato una nota sul sistema binario α-trinitrotoluene-acido picrico, che io avevo reso noto sin dal 1916; i risultati miei e dei chimici americani coincidono nella forma della curva (con un semplice eutettico), solo le temperature di solidificazione variano di pochi gradi, essendo le mie (sperimentali) di poco più basse. Ma il mio nome non comparisce in detta pubblicazione, nè io, invero, vi ho attribuito importanza; però nel fascicolo di dicembre del *Journal of the amer. chem. Society* del 1924 il signor Rinkenbach, in collaborazione con R. E. Hall (9), ritorna incidentalmente sui sistemi acido-picrico-TNT e TNT-tetrile, a proposito dei calori di fusione di dette miscele. E qui, il signor Rinkenbach dice testualmente: « Giua ha pure studiato il sistema trinitrotoluene-acido picrico. Tuttavia, come hanno mostrato Bell ed Herty, Giua interpreta malamente le sue curve di congelamento, per cui i suoi valori delle temperature di equilibrio sono sempre molto bassi. Ciò abbiamo trovato anche per il sistema trinitrotoluene-acido picrico, si che i valori derivati da questi dati sono errati ».

E' identica conclusione viene tratta per il sistema TNT-tetrile.

Spero che il signor Rinkenbach comprenderà questa volta che non è lecito il suo modo di comportarsi a mio riguardo. I chimici del Bureau of Mines, nel pubblicare i duplicati delle mie ricerche, sentono il bisogno di far cadere in errore chi li ha preceduti e chi ha richia

(6) Cfr. Chem. news. 114, 203, 211 (1916) e la mia risposta in « Giorn. chim. ind. applicata », febbraio 1923. (7) J. ind. eng. chem., 15, 73 (1923). (8) J. ind. eng. chem., 15, 795 (1923). (9) Ivi, 46, 2637 (1924).

mato per la prima volta l'attenzione sull'importanza dello studio degli equilibri fra esplosivi nitrati. Desidero però che essi si convincano di questo, che mentre i miei dati sono incontrovertibili perchè sperimentali, i loro sono privi di importanza pratica perchè non corrispondenti alla realtà sperimentale.

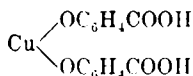
Torino. — Laboratorio di chimica organica del R. Politecnico.

FERNANDES L. — Sulla valenza di coordinazione di due gruppi ossidrili in posizione orto. - I. Complessi della pirocatechina e del pirogallolo con gli acidi del gruppo del molibdeno.

Piria [1] per evaporazione di una soluzione contenente tartrato di rame e salicilato potassico, ottenne un sale verde ben cristallizzato, che fu da lui interpetrato come un salicilato doppio basico di rame e potassio, al quale egli dette la formula:

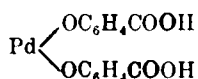
$$CuC_7H_4O_3 \cdot K_2C_7H_4O_3 \cdot 4H_2O.$$

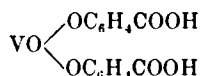
Più tardi Wolf [2] preparò l'analogo sale di sodio sciogliendo idrato di rame nel salicilato sodico, e Ley [3] e Erler in modo del tutto analogo prepararono il sale di ammonio. Ambedue questi Autori cominciarono a considerare questi composti come complessi piuttosto che come sali doppi, ammettendo che essi derivassero da un acido cuprisalicilico di formula:

$$Cu\begin{matrix} \diagup OC_6H_4COOH \\ \diagdown OC_6H_4COOH \end{matrix}$$

G. A. Barbieri [4] in vista delle analogie esistenti fra il rame e il

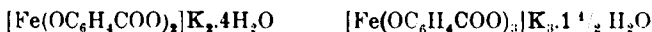
(1) Ann. chem. pharm., **93**. 262 (1855). (2) Bull. chim. de sucrerie et distillerie 18. 1025 (1901). (3) Z. anorg. allgem. chem., **56**. 404 (1908) (4) Rend. accad. Lincei, **23**, 1424 I, 880.

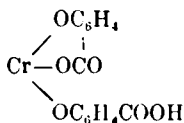
palladio bivalente preparò i derivati di un'analogo acido pallado-salicilico:

$$Pd\langle^{OC_6H_4COOH}_{OC_6H_4COOH}$$

e sempre perseguendo criteri analogici, i complessi col vanadile ([5]):

$$VO\langle^{OC_6H_4COOH}_{OC_6H_4COOH}$$

Non è peculiarità pero dei metalli bivalenti il combinarsi con gli ossiacidi aromatici ed in particolar modo coll'acido salicilico. per dare questo caratteristico tipo di complessi.

L'acido salicilico reagisce e con l'idrato ferroso e con l'idrato ferrico ([6]) dando luogo in soluzione alcalina ai seguenti composti:

$$[Fe(OC_6H_4COO)_2]K_2.4H_2O \qquad [Fe(OC_6H_4COO)_3]K_3.1\,^1/_2\,H_2O$$

Il Barbieri ([7]) ha preparato complessi analoghi col cromo trivalente ed è anche riuscito a separare un acido cromosalicilico, per aggiunta di acido acetico ad una soluzione di un cromo-salicitato alcalino:

$$Cr\begin{cases} OC_6H_4 \\ \quad | \\ OCO \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$$

È opportuno notare come in questo composto anche il carbossile si lega al nucleo metallico per dare luogo al complesso.

In modo del tutto analogo reagiscono altri metalli quali il nichel, il cobalto, l'alluminio ecc.

Assai recentemente Weiland ([8]) ha sostituito agli ossidi metallici, per la formazione dei complessi salicilici, un'anidride acida, l'anidride molibdica; ed ha preparato una serie completa di molibdosalicilati.

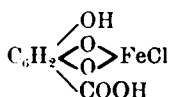
([5]) Rend. accad. Lincei, **23**, II. 1408 (1915). ([6]) *Weiland* e *Herz*. Ann. **400** 219. (1913). ([7]) Rend. accad. Lincei. **24**, 605. II (1915). ([8]) Z. anorg. allgem. Chem., **108**, 248 (1919).

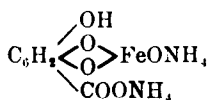
Pure noti sono i complessi con l'anidride uranica, i quali furono da G. Canneri e da me (9) descritti in una precedente nota.

Passando a derivati pluriossigenati dell'acido benzoico, dirò che poco si conosce dei derivati dell'acido protocatechico. Esso reagisce facilmente con l'anidride molibdica, ma non mi risulta che sino ad oggi tali composti siano stati preparati e studiati.

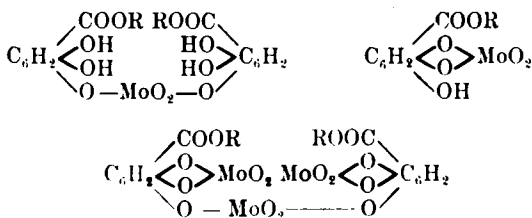
Maggiori sono le cognizioni sui derivati dell'acido gallico. Col ferro esso dà luogo a complessi intensamente colorati (10).

Per aggiunta di cloruro ferroso a una soluzione di acido gallico, si forma un acido cloroferrigallico:

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ <{}^{O}_{O}> FeCl \\ COOH \end{cases}$$

il quale con ammoniaca o con un idrato alcalino dà luogo a dei ferrigallati alcalini.

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ <{}^{O}_{O}> FeONH_4 \\ COONH_4 \end{cases}$$

L'acido gallico reagisce poi con le anidridi molibdica, volframica e uranica dando luogo a tre serie di composti, a seconda che uno o due o tutti e tre gli ossidridi prendano parte alla reazione:

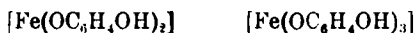
$$C_6H_2 \begin{cases} COOR \\ OH \\ OH \\ O - MoO_2 - O \end{cases} \begin{matrix} ROOC \\ HO \\ HO \\ \end{matrix} > C_6H_2 \qquad C_6H_2 \begin{cases} COOR \\ <{}^{O}_{O}> MoO_2 \\ OH \end{cases}$$

$$C_6H_2 \begin{cases} COOR \\ <{}^{O}_{O}> MoO_2 \quad MoO_2 <{}^{O}_{O}> \\ O - MoO_2 ——— O \end{cases} \begin{matrix} ROOC \\ \\ \end{matrix} > C_6H_2$$

Tali composti furono da me preparati e descritti in una precedente nota (11).

(9) Questa Gazzetta 44, 770, (1924). (10) Chem. Centr., II, 1024-1025 (1908).
(11) Questa Gazzetta, 43, 514-520 (1923).

È sovratutto a Weinland ed alla sua scuola che dobbiamo l'estensione di questa reazione ad un composto di natura un poco diversa, la pirocatechina.

L'idrato ferroso e l'idrato ferrico ([12]) si sciolgono nella pirocatechina dando luogo ai composti.

$$[Fe(OC_6H_4OH)_2] \qquad [Fe(OC_6H_4OH)_3]$$

nei quali, in soluzione alcalina, l'idrogeno libero della pirocatechina può venir sostituito da un metallo alcalino.

Pure con la pirocatechina reagiscono in modo analogo l'alluminio ([13]), il cobalto ([14]) e gli ossidi di natura acida quali l'anidride molibdica ([15]).

I complessi che si originano dalla pirocatechina con questi ossidi sono generalmente considerati alla stregua degli analoghi composti dell'acido salicilico ed in generale degli ossiacidi aromatici, quantunque numerose siano le differenze fra queste due serie di composti.

Colla presente nota ha inizio una ricerca sistematica, intenta allo studio della costituzione dei composti di questo tipo e in particolare modo di quelli di natura acida. In primo luogo ho esteso la reazione ad altri composti organici diossidrilati e ad altre anidridi acide.

Nella presente ricerca, riporto i risultati ottenuti dallo studio dei complessi che si originano facendo reagire l'anidride molibdica, wolframica e uranica colla pirocatechina e il pirogallolo.

Alcune osservazioni fatte durante lo studio di questi complessi, in particolare il modo di comportarsi dell'acqua in essi contenuta, mi hanno indotto a considerarli dal punto di vista delta teoria Werneriana della coordinazione.

Come ho già avuto occasione di accennare, ho preparato i composti che hanno luogo fra pirocatechina e pirogallolo e gli acidi molibdico, wolframico e uranico.

Gli acidi liberi sono poco stabili, mentre che i rispettivi sali hanno una assai grande stabilità. Come base furono scelti o i metalli alcalini o l'ammonio o il tallio o alcune basi organiche; per opportunità sperimentale, e cioè per ottenere dei composti ben cristallizzati e di media solubilità.

I composti con le basi organiche hanno poi talvolta il vantaggio di essere solubili in alcuni solventi organici e di poter essere così ri-

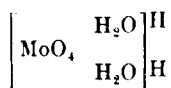
([12]) Ber., **45**, 148, 1113 (1912). ([13]) Ber., **47**, 737, 2753, I (1914). ([14]) Z. anorg. allgm. chem., **102**, 224 (1918). ([15]) Z. anorg. allgem. chem., **108**, 231 (1919); Arch. pharm., **262**, 329-343 (1924).

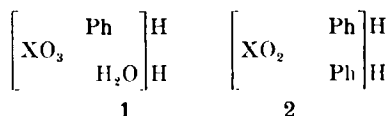
cristallizzati. Generalmente essendo questi acidi complessi, acidi molto deboli, si ottengono dei sali acidi, questo avviene tutte le volte che si adopera come base un metallo alcalino o il tallio. Quando invece ci si serve di una base organica si possono ottenere composti disostituiti.

A seconda del modo di preparazione e del rapporto con cui le due sostanze reagiscono si possono ottenere composti che per una molecola di anidride molibdica (dicendo anidride molibdica si intendono anche le altre due anidridi che per brevità tralascerò di nominare durante l'esposizione) ne hanno una di fenolo, e composti che per una molecola di anidride molibdica ne hanno due di fenolo. Ora, mentre nei primi composti abbiamo una molecola di acqua, i secondi sono sempre anidri. In certo qual modo si può dunque passare dall'uno all'altro composto sostituendo una molecola di acqua con una di fenolo e viceversa.

Questo fa pensare che l'acqua si trovi nei complessi non come acqua di cristallizzazione, bensì come acqua di costituzione.

Immaginiamo di partire da un ipotetico acido di acquo-molibdico:

$$\left[MoO_4 \begin{array}{c} H_2O \\ H_2O \end{array} \right] \begin{array}{c} H \\ H \end{array}$$

e di sostituire successivamente le molecole di acqua con altrettante molecole di fenolo, si arriverà così a due serie di composti:

$$\underset{1}{\left[XO_3 \begin{array}{c} Ph \\ H_2O \end{array} \right] \begin{array}{c} H \\ H \end{array}} \qquad \underset{2}{\left[XO_2 \begin{array}{c} Ph \\ Ph \end{array} \right] \begin{array}{c} H \\ H \end{array}}$$

dove $XO_3 = MoO_3$, WO_3, UO_3 $R = H$, K, Na, Tl, guanidina, piridina ecc. Ph = un qualsiasi composto organico della serie aromatica avente due ossidrili in posizione orto fra di loro.

Il composto diossidrilato è dunque legato all'atomo centrale oltre che da valenza ionica anche da valenza secondaria, non si tratta quindi di composti di addizione bensì di veri e propri eteropolicomposti.

L'intensa colorazione di questi composti è una netta conferma della loro complessità.

Secondo Hantzsch ([16]) il colore viene sostanzialmente modificato quando entrano in giuoco le forze di coordinazione; Biltz ([17]), partendo

([16]) Z Elecktroch., 18, 470 (1912). ([17]) Z. anorg. allgm. chem., 127, 169 (1923).

da un principio più generale ammette che quando un atomo centrale esplica delle valenze secondarie, il legame che unisce questo atomo con i radicali uniti per valenze primarie viene indebolito. D'altra parte siccome il passaggio della luce è favorito dalla saturazione delle valenze principali e dalla maggiore intensità di questi legami. Quando le valenze non sono completamente esplicate oppure l'intensità di queste forze è indebolita, viene favorito l'assorbimento della luce e il colore va assumendo un tono più scuro; » appare evidente che quando entrano in giuoco le valenze secondarie si avrà un cambiamento brusco di colore, o un incupimento del colore primitivo.

Anche nel nostro caso quindi, essendo le due sostanze che si mettono a reagire incolore o debolmente colorate, la comparsa dell'intensa colorazione rossa sarà dovuta all'indebolimento dei legami primari a causa dell'intervento di legami secondari.

I composti del tipo 2 sono molto più intensamente colorati dei composti del tipo 1 e questo perchè nel primo caso si esplicano due valenze di coordinazione e nel secondo una sola.

Tale diversità della colorazione è resa evidente e in modo quantitivo mediante gli spettri di assorbimento delle soluzioni.

Furono eseguiti tali spettri ([18]) partendo da soluzioni equimolecolari dei due sali pirogallolacquomolibdato di diguanidina, e di pirogallolmolibdato di diguanidina; sciogliendo circa 0,5 grammi di sostanza in cento cc. di acqua distillata. Tale soluzione fu osservata attraverso due centimetri di spessore, usando come sorgente di luce una lampada a filamenti di tungsteno di 500 candele. Mentre la soluzione del composto n. 1 assorbe quelle radiazioni dello spettro comprese tra il giallo e il violetto lasciando visibile il rosso e l'arancio, la soluziona del composto n. 2 assorbe le radiazioni fino allo arancio compreso, lasciando visibile solo il rosso.

Molto interessante è un fatto al quale ho già avuto occasione di accennare, e cioè l'essere condizione necessaria per la genesi di questi composti, che gli ossidrili del composto aromatico siano in posizione orto; ammettendo quindi che i due ossidrili esplichino una valenza di coordinazione, possiamo dire che *tale valenza non entra in giuoco se non quando i due ossidridi si trovano in posizione vicinale.*

Numerosi composti aromatici esaminati sotto questo punto di vista ne hanno data piena conferma. Dei fenoli reagiscono solamente la pirocatechina il pirogallolo e l'ossiidrochinone, dei naftoli l'1 2, il 2-3 ecc.

([18]) Non riporto la fotografia di essi data la sua estrema semplicità.

Inoltre possono dare origine a questi complessi altre sostanze di natura alquanto diversa purchè abbiano almeno due ossidridi in posizione orto. (alizarina, adrenalina, aldeide protocatechina ecc.). Nel caso poi dei composti triossidrilati il terzo ossidrile, nelle medesime condizioni sperimentali, è come non esistesse perchè da solo non ha sufficentente energia per esplicare una valenza di coordinazione.

Il Barbieri nello studio di alcuni complessi con l'acido salicilico riscontrò un fatto quasi simile; non si può però considerare questo come un caso particolare in conferma di quello che prima ho detto, perchè nell'acido salicilico ed in generale negli ossiacidi a differenza dei fenoli, entra in giuoco il carbossile ed è appunto per questo che ho prima accennato alla diversità dei complessi dell'una e dell'altra classe di composti. Inoltre nei composti derivati per esempio dall'acido salicilico o gallico il metallo alcalino è legato al carbossile dell'acido organico e il numero degli atomi di tali metalli non varia col variare del numero di molecole di anidride acida. Nei complessi invece dei fenoli è l'acido minerale che lega e il fenolo stesso e l'elemento alcalino.

La ragione intima di questo fatto (l'essere necessario che gli ossidrili si trovino in orto) non è certo cosa facile a ricercare. Forse bisogna risalire a delle considerazioni sulla statica dell'anello benzoico e in particolare sulla diversa energia che posseggono i vari nuclei degli atomi di carbonio a seconda della posizione in cui essi si trovano.

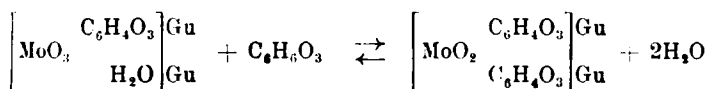
In questi ultimi tempi sono usciti alcuni lavori ([19]) nei quali sono riportati dei tentativi per spiegare la struttura dell'anello benzoico; da essi però nulla di positivo si può trarre, anzi sono molte le critiche a cui tali modelli possono essere soggetti.

I composti del tipo 1 si ottengono facilmente per riscaldamento e successiva evaporazione della soluzione contenente quantità stechiometriche dei due composti, cioè del fenolo e del sale inorganico.

I composti del tipo 2 offrono invece, salvo eccezione, qualche leggera difficoltà ad essere preparati. Se si opera in soluzione acquosa adoperando anche in questo caso quantità stechiometriche di due componenti, si ottiene generalmente il composto del tipo 1; occorre invece aggiungere un forte eccesso di fenolo. In soluzione alcoolica tale eccesso non occorre. Questo comportamento si comprende molto chiaramente se si pensa che in soluzione i due composti si trovano in equilibrio.

([19]) Z. Elecktroc. **30**. 493 (1924); **31**, 53 (1925).

Per esempio:

$$\left[MoO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} Gu \\ Gu \end{matrix} + C_6H_6O_3 \rightleftarrows \left[MoO_2 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ C_6H_4O_3 \end{matrix}\right]\begin{matrix} Gu \\ Gu \end{matrix} + 2H_2O$$

Per azione di massa l'acqua che si trova evidentemente in quantità preponderante rispetto al fenolo, tenderà a sportare l'equilibrio facendo procedere la reazione da destra verso sinistra, ed occorrerà un forte eccesso di quest'ultimo per fare avvenire la reazione in senso contrario.

In soluzione alcoolica invece la quantità di fenolo riesce facilmente superiore alla piccola quantità d'acqua e la reazione procede quindi facilmente da sinistra a destra.

Un fatto che prova come l'acqua sia con tutta probabilità acqua di costituzione, è il comportamento di questi sali al riscaldamento.

La determinazione dell'acqua è cosa assai difficile. Nella massima parte dei casi essa non viene eliminata se non quando ha inizio la decomposizione del sale; inoltre i sali del tipo 2 sono assai più stabili del tipo 1 e questo perchè l'acqua tende ad uscire dal complesso ed è costretta uscendo a spezzarne l'edificio molecolare.

I sali del pirogallolo sono generalmente più stabili di quelli della pirocatechina. Così, mentre i composti del wolframato potassico col pirogallolo si formano con grande facilità ed in soluzione non subiscono la benchè minima decomposizione, i corrispondenti composti colla pirocatechina per ebollizione della soluzione acquosa s'idrolizzano. Per concentrazione della soluzione, cristallizzano i caratteristici bronzi al tungsteno di colorazione argentea.

Questo viene così ad essere un nuovo metodo di sintesi di questi composti.

PARTE SPERIMENTALE.

I. - Pirogallol-acquo-molibdato di diguanidina.

I sali alcalini e di ammonio dell'acido pirogallolacquomolibdico sono generalmente solubilissimi e poco stabili, per evaporazione delle loro soluzioni acquose si ottengono degli sciroppi incristallizzabili. È per questa ragione che sono ricorso ai composti con le basi organiche e in particolar modo alla guanidina, che ha la caratteristica di dare nella massima parte dei casi, sali ben cristallizzati e discretamente stabili.

In un primo tempo ho preparato il molibdato di guanidina sciogliendo l'anidride molibdica nel carbonato di guanidina. Per evaporazione della soluzione, si ottengono dei bellissimi cristalli aghiformi assai solubili nell'acqua un poco meno nell'alcool.

Il molibdato di guanidina così preparato fu sciolto a caldo nell'alcool etilico questa soluzione fu poi trattata con la quantità stechiometrica di pirogallolo; il liquido così ottenuto intensamente colorato in rosso fu svaporato lentamente a cinquanta gradi; per raffreddamento si separarono dei cristalli sottili colorati in rosso cupo; questi cristalli furono spremuti alla pompa poi lavati con alcool ed etere, quindi asciugati fra carta bibula e analizzati.

Il sale è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool etilico e metilico, pochissimo nell'etere.

L'analisi di questo composto fu eseguita nel modo seguente:

Sopra un campione fu determinato il molibdeno, calcinando il sale a piccolissima fiamma in un grogiolino di platino. Bruciata la sostanza organica restò un residuo giallo di anidride molibdica che fu così direttamente pesata.

Sopra un'altro campione fu dosato l'azoto col metodo classico decomponendo la sostanza in presenza di ossido di rame e raccogliendo l'azoto gassoso che se ne libera. L'acqua fu pure determinata a parte, ma come ho avuto occasione di dire è questa, determinazione assai difficile, decomponendosi in parte la sostanza prima che l'acqua sia stata tutta eliminata.

trov. %: Mo 23,11; N 20,18; H_2O 4,1.

per $\left[MoO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix} \begin{matrix} |CNH_2(NH_2)_2 \\ |CNH_2(NH_2)_2 \end{matrix} \right.$ calc. : 23,64; 20,69; 4,93.

2. - Pirogallolacquo-molibdato di guanidina.

Se la preparazione del sale precedentemente descritto si eseguisce invece che in soluzione alcoolica, in soluzione acquosa e in presenza di anidride molibdica, si forma un composto nel quale solo un idrogeno dell'acido pirogallolacquomolibdico, è sostituito da una molecola di guanidina. Questo composto si presenta sotto forma di bellissimi prismi marroni assai solubili nell'acqua e nell'alcool.

L'analisi fu condotta come per il composto precedentemente descritto:

trov. %: Mo 27,61; N 12,18; H_2O 6.00.

per $\left[MoO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix} \begin{matrix} |CNH_2(NH_2)_2 \\ |H \end{matrix} \right.$ calc. : 27,74; 12,14; 5.20.

3. - **Pirrogallol-acquo-molibdato di tallio.**

Se si tratta una soluzione acquosa del composto precedente con una soluzione di un sale solubile di tallio, si ottiene un precipitato microcristallino di pirogallol-acquo-molibdato di tallio. Questo sale di color marrone chiaro è insolubile nell'acqua fredda, leggermente solubile nell'acqua bollente; completamente insolubile nell'alcool e nell'etere. Fu in un primo tempo lavato con acqua calda per portar via il nitrato di tallio incluso nel precipitato, quindi con alcool ed etere.

Per l'analisi mi sono servito del seguente metodo.

Circa 0,3 gr. di sostanza furono sciolti in acido nitrico concentrato in una capsula di platino, la soluzione cosi ottenuta fu portata a secco, ripresa con acqua e addizionata di qualche goccia di idrato sodico per portare in soluzione l'anidride molibdica che si era separata. La soluzione cosi ottenuta fu portata in un bicchiere ed acidificata con qualche goccia di acido solforico diluito; e sottoposta ad una corrente di idrogeno solforato, mantenendola ad una temperatura di 60°. Precipita in questo modo il solfuro di molibdeno che filtrato e calcinato con le dovute cautele fu trasformato in anidride molibdica e cosi pesato. La soluzione contenente il tallio fu portata all'ebollizione sino a completa eliminazione dell'idrogeno solforato, quindi neutralizzata con ammoniaca e addizionata di ioduro potassico mediante il quale precipitò il tallio sotto forma di ioduro talloso.

trov. %: Mo 19,71; Tl 41,18; H_2O 3,90.

per $\left[MoO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} Tl \\ H \end{matrix}$ calc. : 19,59; 41,63; 3,62.

4. - **Dipirogallol-molibdato di diguanidina.**

Nella parte generale di questo lavoro ho accennato alla difficoltà che presentano ad esser preparati i composti del tipo 2; questo però che stò descrivendo fa eccezione per la grande facilità con cui si può ottenere. Basta far raffreddare una soluzione contenente molibdato di guanidina in presenza di un eccesso di pirogallolo, il pirogallolmolibdato di diguanidina si separa sotto forma di bellissimi cristalli rossi lucenti facilmente solubili nell'acqua, nell'alcool, pochissimo nell'etere. Se la cristallizzazione avviene lentamente, e cioè se i cristalli si separano da una soluzione non troppo concentrata i cristalli che si formano in queste condizioni sono più grossi ed hanno allora una colorazione molto più

cupa, quasi nerastra. Stritolando però questi cristalli si ottiene una polvere rossa. Dall'alcool si separano cristalli più minuti, generalmente si forma sui fondo del cristallizzatore una crosta cristallina ed il composto così ottenuto ha un colore rosso fuoco.

Il composto è molto stabile: fino a 110° non perde in peso; per temperatura superiore comincia lentamente a decomporsi con sviluppo di ammôniaca.

Riscaldando il sale nel vuoto a 250° passa dal rosso al nero, pur conservandosi la forma cristallina e la primitiva lucentezza.

L'analisi fu eseguita col metodo già descritto per i composti 1 e 2.

trov. %: Mo 19,32; N 17,22.

per $\left[MoO_2 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ C_6H_4O_3 \end{matrix}\right] \begin{matrix} CNH_2(NH_2)_2 \\ CNH_2(NH_2)_2 \end{matrix}$ calc. : 19,35; 17,18.

5. — Dipirogallolmolibdato di tallio.

Si separa in modo analogo al composto 3 e cioè per aggiunta di nitrato talloso alla soluzione del composto di cui si è precedentemente parlato. Il colore è marrone più scuro però del composto 3. L'analisi fu pure condotta in modo analogo.

trov. %: Mo 15,91; Tl 35,29.

per $\left[Mo \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ C_6H_4O_3 \end{matrix}\right] \begin{matrix} Tl \\ H \end{matrix}$ calc. : 16,52; 35,18.

6. — Pirocatechin-acquo-wolframato di ammonio.

Questo composto fu preparato facendo reagire la pirocatechina col wolframato ammonico. In un primo tempo fu preparata la soluzione acquosa bollente di quest'ultimo e quindi fu aggiunta poco a poco la pirocatechina in quantità stechiometrica, la soluzione fu portata all'ebollizione e quindi filtrata.

Per evaporazione di questa a 50° si separarono delle squamette cristalline lucenti marroni scure, quasi nere.

Per l'analisi fu seguito il seguente metodo:

Sopra un campione fu determinata la percentuale di wolframio calcinando la sostanza in crogiuolo di platino e pesando l'anidride wolframica gialla che resta dopo la combustione della sostanza organica e l'eliminazione dell'acqua e dell'ammoniaca.

Questa fu determinata sopra un campione a parte trattando la sostanza con idrato potassico e distillando l'ammoniaca così ottenuta, su acido solforico normale decimo. In un altro campione fu determinata l'acqua.

trov. %: W 48,6; NH_4 4,11; H_2O 4,75.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$ calc. : 48,8; 4,78; 4,78.

7. - **Pirocatechin-acquo-wolframato di potassio.**

Ho già accennato nella parte generale alla poca stabilità di questo composto. Se si tratta una soluzione di pirocatechina con una soluzione di wolframato potassico e si svapora a piccolo calore, si separano dei cristalli minuti bruni, analoghi al corrispondente composto dell'ammonio.

Se però la soluzione contenente il pirocatechin-acquo-wolframato di potassio si porta all'ebollizione per qualche minuto, il colore passa dal rosso al marrone, e se in queste condizioni la soluzione si svapora lentamente a circa 50-60° si separano delle bellissime squamette cristalline che a secondo della concentrazione e della temperatura sono diversamente colorate, dal grigio scuro al grigio argento. In condizioni speciali ho ottenuto un prodotto di color giallo oro di aspetto simile all'ioduro di piombo.

All'analisi qualitativa questi composti risultarono esenti di sostanza organica e furono quindi facilmente individuati coi caratteristici bronzi al tungsteno. La formula di questi composti non fu per ora determinata esorbitando dall'argomento di questo lavoro.

Analisi del pirocatechin-aequo-woltramico di potassio:

Circa 0,6° del sale furono arroventali in grogiuolo di porcellana ottenendo così per differenza la somma dell'acqua e del residuo organico: il wolframato potassico così ottenuto fu lisciviato con acqua bollente fino a completa dissoluzione. Il liquido così ottenuto fu portato a volume in un palloncino di 200 cc. Sopra una metà di questa soluzione fu determinato il wolframio per precipitazione del wolframato mercuroso mediante l'aggiunta di nitrato mercuroso, previa acidificazione con acido nitrico diluito. Sopra l'altra metà della soluzione fu determinato il potassio. Per questo scopo la soluzione fu portata a secco con acido cloridrico in una capsula, il residuo fu ripreso con acido cloridrico e filtrato.

Nella soluzione dopo neutralizzazione con carbonato sodico fu precipitato il potassio come $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ e determinato poi volumetricamente col metodo indiretto ([20]).

trov. %: W 46,60; K 9,79; H_2O 4,10.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}$ calc. : 46,23; 9.81; 4,52.

8. - Pirocatechin-acquo-wolframato di tallio.

Per aggiunta di nitrato talloso alla soluzione del sale 7 si separò un precipitato marrone polverulento. Questo sale lavato ripetutamente con acqua e poi con alcool e etere fu analizzato nel modo seguente: Un campione del sale fu trattato in capsula con acido nitrico alla ebollizione ed il liquido svaporato fino a secco.

Il residuo fu poi ripreso con qualche goccia di idrato potassico a caldo, allo scopo di mandare in soluzione l'anidride wolframica che si era in gran parte separata. Il liquido alcalino diluito con acqua fu filtrato in nn bicchiere e addizionato di acido nitrico diluito sino a reazione debolmente acida, In queste condizioni fu precipitato il wolframio con nitrato mercuroso. Sopra un altro campione fu determinato il tallio, portando pure a secco con acido nitrico, riprendendo poi con ammoniaca filtrando per eliminare l'anidride wolframica disciolta e precipitando poi il tallio con ioduro potassico.

trov. %: W 32,19; Tl 36'45; H_2O 3,50.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2O \end{matrix}\right] \begin{matrix} Tl \\ H \end{matrix}$ calc. : 32,48; 36,23; 3,20.

9. - Dipirocatechio-wolframato di ammooio.

Se alla soluzione contenente il pirocatechin-acquo-wolframato si aggiunge un eccesso di pirocatechina, il colore della soluzione si incupisce e per evaporazione di questa si ottiene una soluzione sciroppposa dalla quale con grande difficoltà si riesce a separare il prodotto cristallino. Il colore di esso è ancora più intenso di quello del composto acquo e la sua solubilità molto maggiore.

L'analisi fu condotta in modo analogo.

trov. %: W 40,51; NH_4 4,10.

per $\left[WO_2 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_6H_4O_2 \end{matrix}\right] \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$ calc. : 40,80; 3,99.

([20]) Ann. chim. appl. 11, 46 (1923).

10. - **Pirogallol-acquo-wolframato ammonico.**

Per aggiunta di pirogallolo ad una soluzione di wolframato ammonico, si ottiene una soluzione colorata in rosso, la quale per evaporazione, separa una polvere marrone microcristallina di pirogallolacquowolframato ammonico.

Questo composto è facilmente solubile nell'acqua, insolubile invece nell'alcool e nell'etere. L'analisi fu eseguita in modo analogo del corrispondente composto della pirocatechina.

trov. °/₀: W 46,82; NH_4 4,11; H_2O 4,88.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ C_6H_4O_3 \end{matrix}\right]\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$ calc. : 46,82; 4.92; 4,92.

11. - **Pirogallol-acquo-wolframato di tallio.**

Fu preparato per precipitazione trattando una soluzione acquosa di nitrato di tallio con una soluzione del composto 10. È un sale marrone simile al composto con la pirocatechina.

trov. °/₀: W 31,19; Tl 34,82; H_2O 3,01.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} Tl \\ H \end{matrix}$ calc. : 31,78; 35,23; 3,25.

12. - **Pirogallol-acquo-wolframato potassico.**

Il complesso del pirogallolo col wolframoto potassico è come si è già visto, molto più stabile del composto con la pirocatechina. Cristallizza in piccoli aghetti bruni quasi neri.

trov. °/₀: W 44,16; K 9,45; H_2O 2.67.

per $\left[WO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}$ calc. : 44,45; 9,36; 3,11.

13. - **Dipirogallol-wolframato ammonico.**

Questo composto molto più solubile del composto «acquo» si ottiene cristallizzato con molta difficoltà. E' solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Solo da questa soluzione si riesce ad ottenerlo puro.

La soluzione acquosa intensamente colorata in rosso, si prepara aggiungendo un forte eccesso di pirogallolo ad una soluzione di wolframato ammonico.

trov. %: W 38,91 ; NH_4 3,92.

per $\left[WO_2 \begin{matrix} C_6H_4O_3 \\ C_6H_4O_3 \end{matrix}\right]\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$ calc. : 38,09 ; 3,72.

14. - Pirocatechin-acquo-uranato di piridina.

I sali alcalini e di ammonio si preparano sciogliendo il pirouranato corrispondente in una soluzione acquosa di pirocatechina, queste soluzioni però sono incristallizzabili data la grande solubilità dei sali. Il composto di piridina è invece pochissimo solubile e si può quindi più facilmente preparare.

A tal uopo si tratta una soluzione di solfato di uranile con la quantità stechiometrica di pirocatechina, e si aggiunge quindi la piridina. Precipita in queste condizioni un sale microcristallino, marrone, poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool e nell'etere. L'analisi di questo composto fu eseguita determinando in un campione la percentuale di anidride uranica per calcinazione del sale, e l'acqua e l'azoto in campioni a parte.

trov. %: U 46,98 ; N 2,51 ; H_2O 3,18.

per $\left[UO_3 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} C_5H_6N \\ H \end{matrix}$ calc. : 48,37 ; 2,84 : 3,71.

15. - Dipirocatechin-uraoato di piridina.

Per aggiunta di piridina ad una soluzione di solfato di uranile, contenente un forte eccesso di pirocatechina, si separa un liquido denso, rosso cupo il quale separato dal liquido chiaro sovrastante e trattato con alcool lascia depositare un precipitato rosso amorfo, facilmente solubile nell'acqua.

trov. %: U 42,18 ; N 2,51.

per $\left[UO_2 \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_6H_4O_2 \end{matrix}\right]\begin{matrix} C_5H_6N \\ H \end{matrix}$ calc. : 42,09 ; 2,47.

16. - Pirogallol-acquo-uraoato ammonico.

Questo composto è assai meno solubile del corrispondente composto con la pirocatechina, si può quindi più facilmente preparare, sciogliendo

il pirouranato ammonico nel pirogallolo e svaporando la soluzione così ottenuta. Da tale soluzione, colorata in rosso bruno, si separano dei cristalli gialli solubilissimi nell'acqua calda, insolubili nell'alcool e nell'etere.

trov. %: U 53,90; NH_4 4,01; H_2O 5,91

per $\left[UO_3 \frac{C_6H_4O_3}{H_2O}\right]\frac{NH_4}{H}$ calc. : 53,41; 3,90; 3,40

17. - **Pirogallolacquo-uranato di piridina.**

Data la sua poca solubilità, non si può preparare come il precedente, sciogliendo l'uranato di piridinanel pirogallolo; perchè una parte di quest'ultimo resterebbe indisciolta e inquinerebbe quindi il complesso.

Esso si può invece preparare assai più puro precipitando con piridina la soluzione di solfato di uranile e pirogallolo, cercando che sia presente un piccolo eccesso di quest'ultimo altrimenti precipita insieme al sale del pirouranato ni piridina.

Il sale complesso è un bel composto di color rosso mattone, assai poco solubile.

trov. %: U 46,89; N 2,80; H_2O 3,01.

per $\left[UO_3 \frac{C_6H_4O_3}{H_2O}\right]\frac{C_5H_6N}{H}$ calc. : 45,90, 2,75; 3,55.

18. - **Pirogallol-acquo-uranato di tallio.**

Questo composto si ottiene per precipitazione della soluzione del sale di ammonio con nitrato talloso.

Per l'analisi fu seguito il procedimento:

Un campione del sale fu trattata con acido nitrico concentrato a caldo in una capsula in modo da distruggere completamente la sostanza organica.

Svaporando completamente il liquido, il residuo fu ripreso con acqua calda e filtrato, alla soluzione fu aggiunto ioduro potassico, si ottenne così un precipitato di ioduro talloso, che fu filtrato attraverso un crogiuolo di Gooch previamente tarato.

Nella soluzione fu precipitato il pirouranato ammonico con ammoniaca.

trov. %: U 37,51; Tl 31,96; H_2O 2,61.

per $\left[UO_3 \frac{C_6H_4O_3}{H_2O}\right]\frac{Tl}{H}$ calc. : 37,69; 32,28; 2,84.

19. - Dipirogallol-uranato di piridina.

La soluzione contenente il solfato di uranile e un eccesso di pirogallolo per aggiunta di piridina separò un liquido rosso bruno il quale per aggiunta di alcool si mescola col liquido acquoso sovrastante.

Tale soluzione svaporata lentamente a 50° lasciò separare per raffreddamento, degli aghetti marroni del composto voluto

trov. %: U 39,18; N 2,61.

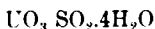
per $\left[UO_2\begin{matrix}C_6H_4O_3\\C_6H_4O_3\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_5H_6N\\H\end{matrix}$ calc. : 39,63; 2,27.

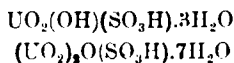
Firenze. — Laboratorio di chim. inorg. e chim. fis. della R. Università. Aprile 1925.

CANNERI G. e FERNANDES L. — Solfiti e tiosolfati complessi delle terre rare.

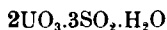
L'acido solforoso, in ordine alla formazione di anioni complessi metallo-solforosi, dà luogo a due serie di eteropoli-composti: gli uranil solfiti e i molibdo solfiti la struttura dei quali è stata tutt'altro che chiarita.

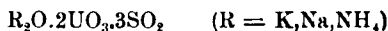
Per i primi si conoscono i seguenti dati desunti dalla letteratura: il solfito di uranile fu ottenuto da Girard (1) per azione dell'anidride solforosa su una soluzione di un sale di uranile, e Rohring (2) ne fissò la formula:

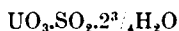
$$UO_3\ SO_2.4H_2O$$

Questo solfito si presenta sotto forma di un sale ben cristazzato giallo pallido, insolubile nell'acqua ma solubile negli acidi. Più tardi Kohlschütter (3) stabilì per i composti uranil solforosi le formule:

$$UO_2(OH)(SO_3H).3H_2O$$
$$(UO_2)_2O(SO_3H).7H_2O$$

(1) Comp. Rend., 34. 22 (1852). (2) I. prakt. chem., 37, 239 (1888). (3) Ann., 144. 1 (1900).

ed ammise che le soluzioni di questi solfiti contenessero il complesso:

$$2UO_3.3SO_2.H_2O$$

per il fatto che esse precipitano da una soluzione di bisolfito alcalino il solfito doppio:

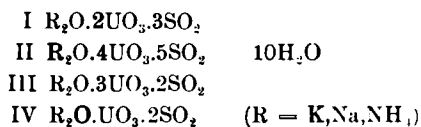
$$R_2O.2UO_3.3SO_2 \qquad (R = K,Na,NH_4)$$

Stabiliva inoltre che il solfito $UO_3.SO_2.4H_2O$ dà con eccesso di anidride solforosa cristalli di colore giallo oro e passa alla forma:

$$UO_3.SO_2.2^3/_4H_2O$$

da cui si deduce la formula:

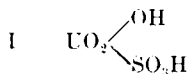
$$4UO_3.4SO_2.11H_2O$$

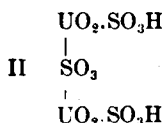
in rapporto alla quale stanno gli altri sali alcalini che analogamente si formano dal complesso uranil-solforoso (I). Infatti da questo uranil solfito alcalino, sale difficilmente solubile, giallo, ben cristallizzato, per eliminazione di acido solforoso Kohlschütter ha ottenuto l'altro composto II pure cristallino che con acqua si decompone originando il solfito III. Otteneva infine anche il complesso della formula IV.

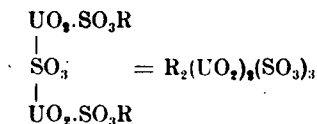
Veniva così a determinare una serie di complessi uranil solforosi.

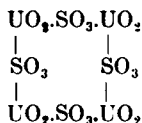
$$\text{I} \quad R_2O.2UO_3.3SO_2$$
$$\text{II} \quad R_2O.4UO_3.5SO_2 \qquad 10H_2O$$
$$\text{III} \quad R_2O.3UO_3.2SO_2$$
$$\text{IV} \quad R_2O.UO_3.2SO_2 \qquad (R = K,Na,NH_4)$$

La composizione dei quali veniva spiegata da Kohlschütter stesso ammettendo le seguenti formule di costituzione.

Come prodotto più semplice dell'azione dell'anidride solforosa su un sale di uranile egli ammette che si formi l'acido uranil solforoso:

$$\text{I} \qquad UO_2\begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$$

questo per azione ulteriore di anidride solforosa passa nell'ipotetico acido II.

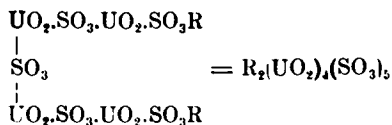
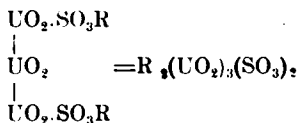
$$\text{II}\quad \begin{array}{l} UO_2.SO_3H \\ | \\ SO_3 \\ | \\ UO_2.SO_3H \end{array}$$

che esiste in forma dei sali alcalini:

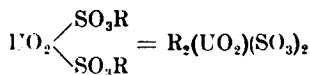
$$\begin{array}{l} UO_2.SO_3R \\ | \\ SO_3 \\ | \\ UO_2.SO_3R \end{array} = R_2(UO_2)_2(SO_3)_3$$

Se due molecole dell'acido II si condensano per eliminazione di acido solforoso si forma la combinazione $4UO_2.4SO_2$ che si può considerare come una forma ciclica nel senso della formula:

$$\begin{array}{lcl} UO_2.SO_3.UO_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ SO_3 \quad\; SO_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ UO_2.SO_3.UO_2 \end{array}$$

mentre unendosi due molecole del sale monoacido si ha:

$$\begin{array}{l} UO_2.SO_3.UO_2.SO_3R \\ | \\ SO_3 \\ | \\ UO_2.SO_3.UO_2.SO_3R \end{array} = R_2(UO_2)_4(SO_3)_5$$

sale che con acqua dà:

$$\begin{array}{l} UO_2.SO_3R \\ | \\ UO_2 \\ | \\ UO_2.SO_3R \end{array} = R_2(UO_2)_3(SO_3)_2$$

e da questo per saturazione con bisolfito alcalino si forma la combinazione più ricca di acido solforoso.

$$UO_2\begin{array}{l} \diagup SO_3R \\ \diagdown SO_3R \end{array} = R_2(UO_2)(SO_3)_2$$

Solfiti doppi di uranile coi metalli alcalini erano stati inoltre ottonuti da Rosenhein ([4]), mentre Scheiler ([5]) aveva pure ottenuto un solfito doppio di composizione $UO_2(OH)SO_3R$ la cui esistenza non potè essere confermata da Kohlschütter. Seubert e Elten ([6]) ottennero anche essi da nitrati di uranile e solfito sodico neutro un uranil solfito sodico basico.

Non si rileva dalla letteratura alcun cenno che si riferisca a tentativi di cimentare l'acido uranil solforoso con altri elementi al di fuori degli alcalini.

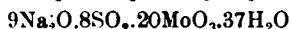
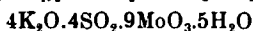
I molibdo solfiti si ottengono per un procedimento genetico analogo a quello degli uranil solfiti.

Se le soluzioni dei molibdati alcalini non contengono acidi minerali, l'acido solforoso non solo effettua la trasformazione dell'acido molibdico a ossido inferiore azzurro, ma a differenza degli ordinari riducenti porta alla formazione di complessi contenenti il radicale dell'acido molibdico e quello dell'acido solforoso; i molibdo-solfiti.

Sali di questo tipo furono ottenuti la prima volta da Péchard ([7]) saturando a caldo con anidride solforosa una soluzione non molto concentrata di molibdato alcalino, e per i quali egli stabilì la formula generale:

$$4R_2O.3SO_2.10MoO_3.XH_2O \qquad (R = Na,K,NH_4)$$

A. Rosenheim ([8]) riprendendo in esame i sali di Péchard ottenne formule diverse per i tre sali alcalini.

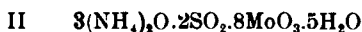
$$3(NH_4)_2O.2SO_2.8MoO_3.5H_2O$$
$$4K_2O.4SO_2.9MoO_3.5H_2O$$
$$9Na_2O.8SO_2.20MoO_3.37H_2O$$

Rosenheim saturando in seguito con anidride solforosa soluzioni sature di paramolibdati alcalini $3R_2O.7MoO_3.12H_2O$ ottenne composti, l'analisi dei quali condusse alla formula generale:

$$\text{I} \qquad 2R_2O.2SO_2.5MoO_3.XH_2O$$

che si differenzia da quella di Péchard per $^1/_2$ molecola di acido solforoso.

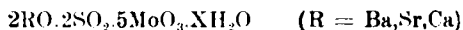
([4]) Z. anorg. allgem. chem., 4, 352; 11, 175; 20, 281. ([5]) Ann. 144, 238.
([6]) Z. Anal. chem., 4, 79 (1893). ([7]) Compt. Rend., 116, 1441 (1893); Ann. chim. phys., (6), 30 395. ([8]) Z. anorg. allgem. chem., 7, 176 (1894); 15, 180 (1897).

Saturando invece con anidride solforosa una soluzione di paramolibdato d'ammonio, ottenne per lenta evaporazione il sale corrispondente alla formula:

$$\text{II} \quad 3(NH_4)_2O.2SO_2.8MoO_3.5H_2O$$

e solo per decomposizione con cloruro ammonico arrivò al sale di ammonio analogo ai precedenti; però molto meno stabile. Da questa osservazione egli rilevò come al paramolibdato d'ammonio corrisponda effettivamente una costituzione diversa dagli altri paramolibdati alcalini, poichè mentre si ottiene dagli altri molibdati alcalini per azione dell'anidride solforosa il complesso I, dal paramolibdato di ammonio si ottiene invece il sale doppio II. Queste due serie di sali dell'acido molibdosolforoso stanno in relazione molto analoga con le due formule fissate per i paramolibdati; all'equazione I corrispondono i prodotti ottenuti dai paramolibdati di potassio e di sodio, alla formula II il sale stabile di ammonio.

Rosenheim determinò inoltre che complessi analoghi perfettamente ai precedenti si formavano per azione di anidride solforosa fino a saturazione su sali dell'acido molibdico normale, mentre non si formavano solfiti molibdici complessi, ma solamente sali dell'acido molibdico, facendo agire anidride solforosa sui sali dell'acido tetramolibdico ($R_2O.4MoO_3$).

Non riuscì ad ottenere i composti molibdo solforosi saturando con anidride solforosa paramolibdati di terre alcaline. Essendo questi insolubili in acqua si sciolsero per saturazione con anidride solforosa della sospensione acquosa. Per cristallizzazione ottenne mescolanze di composizione incostante. Riuscì invece a preparare i molibdo solfiti alcalino terrosi per doppia decomposizione da soluzioni di paramolibdati alcalini saturate con anidride solforosa, con sali alcalino-terrosi. Anche questi complessi sono ben cristallizzati, e corrisponde ad essi la formula generale analoga a quella dei metalli alcalini.

$$2RO.2SO_2.5MoO_3.XH_2O \qquad (R = Ba,Sr,Ca)$$

Seguendo il criterio dell'analogia che avvicina i metalli alcalino-terrosi alle terre rare abbiamo voluto sperimentare se in questi tipi di combinazione sono capaci di entrare in reazione anche questi elementi che, sebbene siano delle basi forti, presentano una valenza diversa dagli alcalini e si scostano notevolmente da essi.

Abbiamo perciò preso in considerazione gli uranil-solfiti ed i molibdo solfiti delle terre rare.

Inoltre, sempre in ordine al criterio analogico, abbiamo voluto cimentare le soluzioni dei metalli delle terre con quelle contenenti il radicale dell'acido cuprosolforoso, cercando cioè di ottenere dei sali in relazione al sale di Chevreul ([9]) che come è noto rappresenta la forma più stabile dei complessi cuprosolforosi.

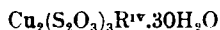
$$Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$$

Complessi dello stesso genere si ottengono sostituendo al radicale solforoso quello dell'acido tiosolforico. I composti derivanti dai due radicali acidi presentano formule anologhe che possono essere rappresentate dai seguenti schemi :

$$Cu(SO_3)_2R'''8H_2O \qquad Cu(S_2O_3)_2R.'''8H_2O$$

dove R''' è = (Ce''', La, Pr, Nd).

Per le terre tetravalenti (torio e zirconio) lo schema rappresentativo dei complessi cuproiposolforosi è invece:

$$Cu_2(S_2O_3)_3R^{IV}.30H_2O$$

I sali di rame che abbiamo ottenuti non sono composti molto stabili; si alterano infatti dopo un certo tempo con sviluppo di anidride solforosa, ed immediatamente, quando vengono portati ad una temperatura superiore a 100°, passano ad una colorazione verde bruna.

Il metodo generale di preparazione è basato sulla solubilità dei bisolfiti delle terre; infatti saturando con anidride solforosa una soluzione contenente un sale delle terre non si ottiene alcun precipitato; se d'altra parte si scaccia l'eccesso di anidride solforosa precipita allora il solfito neutro puro. Ora se all'atto della separazione sono presenti ioni capaci di combinarsi con il solfito della terra si ottiene il complesso metallo-solforoso.

([9]) Amm. chem. phys., (I), 83 181.

PARTE SPERIMENTALE.

Uranilsolfiti delle terre rare.

Nella preparazione dei composti solforosi terre-uranio si sono provati varii metodi per stabilire quale fosse quello più conveniente per ottenere composti ben definiti.

Sospeso nella minor quantità possibile di acqua l'idrato della terra abbiamo fatto passare anidride solforosa fino a saturazione e conseguente formazione del bisolfito. A parte abbiamo pure saturato con anidride solforosa una sospensione acquosa di pirouranato ammonico fino ad ottenere un liquido limpido. Le due soluzioni unite in nn pallone venivano scaldate moderatamente a pressione ridotta.

Il composto uranil solforoso si separava sotto forma di un precipitato giallo chiaro che era filtrato alla pompa e lavato con alcool e con etere. Esso si presenta microcristallino, insolubile in acqua, alcool, etere, solubile negli acidi diluiti con sviluppo di anidride solforosa.

Il prodotto cosi ottenuto fu preparato diverse volte cercando di ripetere le stesse condizioni, ma i valori analitici ottenuti nei diversi casi portano alla conclusione che non si tratti di un composto definito, ma piùttosto di miscele delle quali non è possibile stabilire i costituenti. E' certo che lo stesso colore variabile da prodotto a prodotto è l'indice della inomogenità delle sostanze che si separano nelle condizioni sopraindicate.

Visto che questo metodo non dava risultati soddisfacenti abbiamo ripetuto la preparazione apportando al metodo alcune modificazioni. Preparati nuovamente i solfiti della terra e dell'uranio facendo passare anidride solforosa nella sospensione acquosa di una mescolanza di idrato della terra e pirouranato ammonico, abbiamo aggiunto a questa una certa quantità di acqua fino a completa soluzione. Quindi si è fatta avvenire la cristallizzazione a pressione normale scaldando leggermente a bagnomaria, ed in corrente di anidride solforosa.

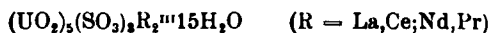
Il prodotto puiverulento così ottenuto ha proprietà analoghe a quelle dei precedenti, ma anche in questo caso la composizione dei sali ottenuti con ripetute preparazioni non era costante.

Dopo questi risultati ci è parso logico attribuire la causa della diversità dei resultati alla influenza che la temperatura e la pressione esercitano sopra le soluzioni sature di anidride solforosa degli uranil solfiti delle terre. Questi infatti sono nelle loro soluzioni in equilibrio con i sali semplici. Nel caso dell'uranio abbiamo visto come, secondo

le vedute di Kohlschütter, si possa passare attraverso ai diversi tipi di combinazione tra i due radicali acidi a seconda della pressione di anidride solforosa.

Per ciò che si riferisce alle terre è noto, che, mentre i solfiti acidi sono solubilissimi, non lo sono che in minima parte i sali neutri; è quindi chiaro che per brusco riscaldamento di una soluzione satura di anidride solforosa e contenente disciolti i solfiti di uranile e delle terre, o per una notevole diminuzione della concentrazione dell'anidride solforosa, si separino, assieme ai prodotti di addizione, anche l'eccesso di uranio o l'eccesso del solfito della terra a seconda che nella soluzione predomini l'una o l'altro.

Per questi motivi si è ricorsi al seguente metodo più razionale di preparazione: fatta passare anidride solforosa fino a saturazione nella sospensione acquosa dell'idrato della terra, si è filtrato ed unito a questa soluzione in cristallizzatore la soluzione acquosa di un sale di uranile (UO_2SO_4), lasciando cristallizzare per lenta evaporazione nel vuoto a temperatura ordinaria. Dopo un certo tempo il sale si è separato microcristallino, omogeneo, con caratteri uguali ai precedenti prodotti. Le analisi di varie preparazioni hanno dato risultati concordanti in modo che abbiamo potuto stabilire la formula di composizione relativa a questi complessi:

$$(UO_2)_5(SO_3)_8R_2^{III}15H_2O \qquad (R = La,Ce;Nd,Pr)$$

Formula che trova analogia nei resultati di Kohlschütter, e per la quale le seguenti rappresentazioni possono dare l'idea della costituzione dei composti.

$$O_3S = R\ SO_3\text{-}UO_2\text{-}SO_3\text{-}UO_2\text{-}SO_3\text{-}UO_2\text{-}SO_3\text{-}UO_2\text{-}SO_3\text{-}UO_2\text{-}SO_3\text{-}R = SO_3$$

Per l'analisi di questi composti ci siamo serviti di un metodo basato sulla precipitazione dell'ossalato della terra in presenza di acido salicilico. Pel dettaglio di tale metodo rimandiamo alla nostra precedente nota [10].

Uranilsolfito di cerio.

trov. %: Ce_2O_3 12,87; UO_3 56,18; SO_2 19,98; H_2O 10,50.

per Ce_2O_3.
$8SO_2.5UO_3.15H_2O$ calc. : 12,91; 56,32; 20,15; 10,62.

[10] Questa Gazzetta, 54, 770 (1924).

Uraoilsolfito di lantanio.

		La_2O_3	UO_3	SO_2	H_2O
	trov. %:	13,60;	55,91;	20,18;	10,78.
per $La_2O_3.5UO_3.8SO_2.15H_2O$	calc. :	12,84;	56.31;	20,16;	10,63.

Uraoilsolfito di praseodimio.

		Pr_2O_3	UO_3	SO_2	H_2O
	trov. %:	13,21;	56,12;	20,11;	10,11.
per $Pr_2O_3.5UO_3.8SO_2.15H_2O$	calc. :	13,01;	56,28;	20,14	10,62.

Uraoilsolfito di neodimio.

		Nd_2O_3	UO_3	SO_2	H_2O
	trov. %:	13,45;	56.28;	20.09;	10,18.
per $Nd_2O_3.5UO_3.8SO_3.15H_2O$	calc. :	13,20;	56,14;	20,09;	10,59.

Molibdosolfiti delle terre rare

Si possono preparare nel modo seguente:

Si satura a freddo con anidride solforosa una soluzione molto concentrata di paramolibdato di ammonio, si unisce questa soluzione ad un sale solubile della terra, l'acetato, e si lascia cristallizzare per lenta evaporazione nel vuoto. Dopo un certo tempo si separano dal liquido dei cristalli molto piccoli aderenti alla parete del cristallizzatore. Ad occhio nudo hanno l'aspetto di una massa microcristallina, e sotto il campo del microscopio si presentano in forma di tanti piccoli cristalli prismatici ben conformati e sopratutto omogenei. Se si separa dal liquido la massa cristallina e si pone l'acqua madre nuovamente in essiccatore si separano ancora, dopo qualche tempo gli stessi cristalli che sotto il campo del microscopio non presentano alcunchè di diverso dai primi. Una terza volta ancora è possibile far cristallizzare l'acqua madre nel vuoto per ottenere gli stessi cristalli prismatici.

I risultati analitici più sotto riportati ottenuti dall'esame dei tre successivi prodotti cristallini separatesi nel modo e nelle condizioni

indicate, presentano un certo interesse poichè, se non permettono di risalire ad una formula razionale per un composto definito contenente soltanto la terra, portano alla ipotesi che possa esistere una certa miscibilità allo stato solito tra il molibdo-solfito di ammonio ed un composto analogo della terra. Senonchè nessuna relazione d'isomorfismo è stata fino ad ora messa in evidenza tra i metalli alcalini e quelli del gruppo delle terre, anzi tutti i dati finora in possesso tendono ad escludere qualunque possibile relazione del genere, tuttavia non è improbabile che la miscibilità tra i due molibdo solfiti sia in realtà un fatto vero, e che sia da imputarsi piuttosto all'anione come del resto si verifica, ed è stato dimostrato da Wyronboff [11] per i silico-wolframati delle terre e quelli di calcio e stronzio. Sarebbe in altri termini quello che si chiama un caso di isomorfismo di massa nel quale l'influenza della massa totale della molecola predomina, nei caratteri cristallografici, sopra la natura dell'elemento metallico che entra a far parte della stessa molecola.

	1ª preparazione	2ª preparazione
La_2O_3	6,09 %	4,88 %
MoO_3	66,41 »	64.37 »
SO_2	13,63 »	13,12 »
H_2O	3,90 »	7,76 »
$(NH_4)_2O$	8,91 »	9,91 »

e per ricristallizzazione successiva delle acque madri si ebbero i seguenti resultati:

	1ª cristalliz.	2ª cristalliz.	3ª cristalliz.
La_2O	6.09 %	2,16 %	tracce
MoO_3	66,41 »	72,42 »	75,02 %
$(NH_4)_2O$	8,91 »	9,69 »	11,65 »
SO_2	13,63 »	12,37 »	11,55 »
H_2O	3,90 »	2,40 »	1,78 »

Dai quali si può rilevare come la quantità di terra vada gradatamente diminuendo.

Le analisi sui composti sono state eseguite precipitando il molibdeno come solfuro facendo passare acido solfidrico per circa tre quarti d'ora

[11] Bull. Soc. Franc. Min., 28, 201 (1905).

nella soluzione debolmente acida per acido cloroidrico, e scaldata su bagno-maria a 60°; il solfuro filtrato a caldo veniva calcinato ad anidride molibdica. Nel filtrato veniva dosata la terra precipitandola come ossalato, e pesandola come ossido, l'acido solforoso è stato dosato come solfato di bario ossidando il sale in soluzione ammoniacale con acqua ossigenata. L'ammonio fu determinato per distillazione dell'ammoniaca su acido solforoso titolato.

Cuprosolfiti delle terre rare.

Il metodo di preparazione dei cuprosolfiti delle terre non offre le difficoltà che s'incontrano nella preparazione degli uranilsolfiti.

In una sospensione in acqua di carbonato di rame si fa passare anidride solforosa fino ad ottenere un liquido limpido. In altro recipiente si satura pure con anidride solforosa una sospensione di idrato della terra in poca acqua ed in quantità proporzionalmente molto inferiore rispetto a quella del carbonato di rame. Si filtrano le due soluzioni in un pallone e si fa avvenire la cristallizzazione a pressione ridotta scaldando debolmente. Con questo procedimento il complesso si separa sotto forma di precipitato marrone chiaro, microcristallino, omogeneo che si separa subito dal liquido per filtrazione alla pompa.

Questi complessi sono insolubili in acqua, alcool, etere; si sciolgono però in acidi con sviluppo di anidride solforosa; essi presentano un colore più scuro dei corrispondenti composti alcalini e sono di una grande instabilità, instabilità che gli è anche conferita dalla natura stessa del metallo coordinante.

Si sono con questo metodo potuti preparare tutti i sali corrispondenti alla formula generale più sotto riportata. Per l'analisi il rame è stato dosato elettroliticamente dopo averlo separato dalla terra come solfuro e la terra è stata precipitata dal filtrato, con acido ossalico. L'acido solforoso è stato dosato operando nel modo descritto precedentemente.

Cuprosolfito di cerio.

		Ce	Cu	SO_2	H_2O
	trov. %:	27,28;	12,60;	31,14;	28,64.
per $CeCu(SO_3)_2 8H_2O$	calc. :	27,62;	12,52;	31,52;	28,34.

Cuprosolfito di lantanio.

	trov. %:	La 27,44;	Cu 12,55;	SO_3 31,59;	H_2O 28,10.
per $LaCu(SO_3)_2 8H_2O$	calc. :	27,18;	12,90;	31,16;	27,90.

Cuprosolfito di praseodimio.

	trov. %:	Pr 27,16;	Cu 12,76;	SO_3 31,19;	H_2O 28,12.
per $PrCu(SO_3)_2 8H_2O$	calc. :	27,72;	12,52;	31,52;	28,34.

Cuprosolfito di neodimio.

	trov. %:	Nd 28,70;	Cu 12,56;	SO_3 31,15;	H_2O 29,00.
per $NdCu(SO_3)_2 8H_2O$	calc. :	28,20;	12,42;	31,27;	28,13.

Cuproiposolfiti.

I cuproiposolfiti delle terre rare sono poco solubili e si possono quindi ottenere per precipitazione operando nel modo seguente:

Si saturano a parte con iposolfito sodico due soluzioni, una contenente un sale facilmente solubile della terra, ed una di solfato di rame. Riunendo le due soluzioni, se esse sono concentrate subito, se diluite dopo qualche tempo si ottiene un precipitato microcristallino colorato in giallo chiaro. L'aggiunta di un poco di alcool favorisce la precipitazione.

Per i sali di zirconio e di torio bisogna che la soluzione sia assolutamente neutra altrimenti per aggiunta dell'iposolfito si separano gli idrati misti a zolfo. È certamente per questa ragione che i resultati analitici non sono molto concordanti. L'analisi di questi composti fu eseguita in modo analogo a quello seguito per i sali dell'acido solforoso

Cuproiposolfito di cerio.

	trov. %:	Ce 24,12;	Cu 11,14;	S_2O_3 39,62;	H_2O 25,61.
per $CeCu(S_2O_3)_2 8H_2O$	calc. :	24,53;	11,12;	39,15;	25,19.

Cuproiposolfito di lantanio.

	trov. %:	La 28,61;	Cu 11,17;	S_2O_3 39,01;	H_2O 26,18.
per $LaCu(S_2O_3)_2 8H_2O$	calc. :	23,60;	11,20;	38,71;	26,61.

Cuproiposolfito di praseodimio.

	trov. %:	Pr 24,19;	Cu 11,02;	S_2O_3 39,51;	H_2O 25,40.
per $PrCu(S_2O_3)_2 8H_2O$	calc. :	24,62;	11,10;	39,13;	25,15.

Cuproiposolfito di neodimio.

	trov. %:	Nd 24,80;	Cu 11,61;	S_2O_3 39,14;	H_2O 21,96.
per $NdCu(S_2O_3)_2 8H_2O$	calc. :	25,06;	11,04;	38,90;	22,29.

Cuproiposolfito di torio.

	trov. %:	Th 18,10;	Cu 10.98;	S_2O_3 27,19;	H_2O 43,18.
per $ThCu(S_2O_3)_2 8H_2O$	calc. :	18,80,	10,26;	27,20;	43,73.

Cuproiposolfito di zirconio.

	trov. %:	Zr 8,96;	Cu 11,11;	S_2O_3 31,61;	H_2O 50,12.
per $ZrCu_2(S_2O_3)_3 30H_2O$	calc. :	8,28;	11.62;	30,74;	49,40.

Conclusioni. — I metalli del gruppo del cerio si combinano coi radicali acidi complessi come le altri basi alcaline e alcalino-terrose. Questo comportamento si accorda con la elevata basicità di questi elementi.

Negli uranilsolfiti le caratteristiche fisiche e chimiche delle terre non turbano l'individualità del complesso, pur modificandosi le condizioni genetiche dei composti puri.

Analogamente avviene per i complessi contenenti la radicale dell'acido molibdico, nei quali l'individualità è tanto rispettata che sembra essere la ragione di un caso interessante di isomorfismo di massa.

Quanto ai complessi del rame le terre offrono un caso singolare di combinazioni fra i radicali dell'acido cuprosolforoso, cuproiposolforoso e i metalli trivalenti. Oltre i metalli alcalini solo le terre, sembrano capaci, per virtù della loro elevata basicità, di combinarsi a questi radicali come atomi extra ordinati.

Cogliamo l'occasione per ringraziare la signorina Maria Marconi che ci ha validamente coadiuvato nella determinazione di alcuni dati analitici.

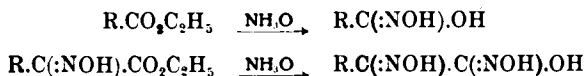
Firenze. — Laboratorio di chimica inorganica e chimica fisica della R. Università Febbraio 1925.

PONZIO G. e RUGGERI G. — Ricerche sulle diossime. - (XXVI).

Sui sali complessi interni delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH nulla finora si conosce. Essendo nostra intenzione di studiarne le proprietà chimico-fisiche sotto il punto di vista della teoria di Werner occorreva anzitutto stabilire un metodo di preparazione delle idrossigliossime più generale di quello da noi esposto nella Nota XXIV [1] e consistente nell'azione dell'acetato sodico, in presenza di acido acetico diluito, sulle clorogliossime R.C(:NOH).C(:NOH).Cl.

Abbiamo perciò pensato di ricorrere ad una semplicissima estensione del metodo seguito da Lossen per preparare gli acidi idrossamici R.C(:NOH).OH dagli esteri $R.CO_2C_2H_5$; infatti, considerando gli acidi idrossamici come idrossi-ossime era prevedibile che le idrossigliossime dovessero risultare, in modo analogo ai primi, per azione dell'idrossilamina sugli esteri $R.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ degli α-ossiminoacidi :

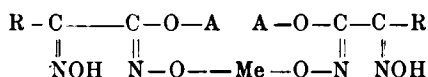
$$R.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{NH_3O} R.C(:NOH).OH$$

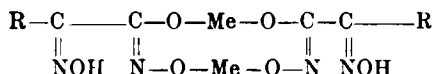
$$R.C(:NOH).CO_2C_2H_5 \xrightarrow{NH_3O} R.C(:NOH).C(:NOH).OH$$

E l'esperienza ci ha dato ragione, poichè partendo da questi ultimi composti (i quali offrono il vantaggio di essere facilmente accessibili) siamo riusciti ad ottenere, con rendimento quasi teorico, non soltanto la monoidrossigliossima H.C(:NOH).C(:NOH).OH (primo termine della

[1] **Questa Gazzetta**, 55, 311 (1925).

serie e di notevole interesse pei suoi rapporti coll'idrossifurazano e coll'acido fulminico), ma anche la metil-, l'etil-, la fenil-idrossigliossima, ecc., $CH_3.C(:NOH)\,C(:NOH).OH$, $C_2H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$, $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$, ecc., rispettivamente dall' ossiminoacetato $CH(:NOH).CO_2C_2H_5$, dall'α-ossiminopropionato $CH_3.C(:NOH).CO_2C_2H_5$, dall'α-ossiminobutirrato $C_2H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$, dall'α-ossiminofenilacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ [2].

Le idrossigliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$ possono formare due serie di *sali complessi interni*; e cioè: 1°) sali che contengono un atomo di un metallo dell'ottavo gruppo ed un atomo di un metallo alcalino; 2°) sali che contengono due atomi di un metallo dell'ottavo gruppo. Adottando la notazione usuale rappresenteremo i primi con la formola

```
R - C ——— C — O — A    A — O — C — C — R
    ‖      ‖                    ‖   ‖
   NOH     N — O —— Me — O — N   NOH
```

ed i secondi colla formola

```
R — C ——— C — O — Me — O — C — C ——— R
    ‖      ‖                ‖   ‖
   NOH     N — O — Me — O — N   NOH
```

dove A può essere il sodio, il potassio o l'ammonio, ed Me il nichel, il rame od il cobalto [3].

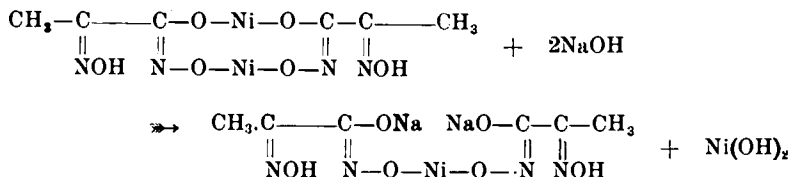
I sali della prima serie derivano indubbiamente da due molecole di idrossigliossima per sostituzione di due atomi di idrogeno ossimico, uno per ciascuna molecola, con un atomo di nichel, di rame o di cobalto, e, sotto questo punto di vista rassomigliano ai sali complessi comuni di quelle forme delle gliossime che Tschugaeff chiama forme *sin* e che noi distinguiamo col prefisso β. Riferendoci alla metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ soggiungeremo che i suoi sali complessi interni del primo tipo cristallizzano tutti magnificamente ed hanno un

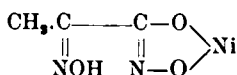
(²) Guidati dal concetto su esposto abbiamo anche già preparato dall'ossiminomalonato dietilico la diidrossitriossima $HO.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$ e dagli esteri degli α,β-diossiminoacidi le monoidrossitriossime $R.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$ tutti composti appartenenti a serie non conosciute. (³) Non ci serviamo, per ora, delle formole di struttura di *Werner* perchè anche pei sali complessi comuni delle gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R$ è ancora incerto se il metallo è unito o per le valenze secondarie all'azoto od all'ossigeno dell'ossiminogruppo.

colore anormale, cioè rosso od aranciato o giallo se di nichel, bruno-rossastro o bruno chiaro se di rame o di cobalto. Sono solubili nell'acqua nella quale si comportano criometricamente come elettroliti; contengono il metallo dell'ottavo gruppo allo stato di anione complesso molto stabile, ma dalla loro soluzione acquosa sono precipitati non soltanto dagli elettroliti aventi con essi in comune il ione del metallo alcalino, bensì anche da altri elettroliti forti.

Per contro i sali della seconda serie si comportano come colloidi; infatti il sale di nichel della metilidrossigliossima gelatinizza per riscaldamento della sua soluzione acquosa con cloruro sodico, però mentre il gelo così risultante può ridisciogliersi nell'acqua, quello che invece si separa per riscaldamento con acido acetico diluito non ha più tale proprietà.

Che il sale di nichel e di sodio della metilidrossigliossima sia il [di-metildrossigliossimo] nicheloato di sodio $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2$ non ci pare dubbio; che il sale di nichel debba considerarsi come [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_6H_8O_6N_4Ni)Ni$ ci sembra provato dal fatto che trattato con idrossido di sodio esso si trasforma nel sale di nichel-sodio per la reazione

```
CH3—C———C—O—Ni—O—C—C———CH3
    ||      ||          ||  ||            +  2NaOH
   NOH   N—O—Ni—O—N   NOH

→  CH3.C———C—ONa   NaO—C—C—CH3
       ||      ||            ||  ||           +  Ni(OH)2
      NOH   N—O—Ni—O—N   NOH
```

la quale induce ad escludere la formola semplice:

```
CH3.C———C—O\
    ||      ||     >Ni
   NOH   N—O/
```

che corrisponderebbe a quella comunemente adottata per gli acidi idrossamici.

A questo proposito vogliamo ancora osservare che da anni abbiamo avuto occasione di raccogliere sui sali complessi delle diossime un grande numero di fatti nuovi la cui interpretazione, impossibile coi criteri della chimica organica, richiedeva un materiale scientifico che soltanto ora è a nostra disposizione.

XXXXIX. – **Metilidrossigliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ [4].

Si forma per azione dell'acetato di sodio, di potassio o di ammonio sulla metilclorogliossima in presenza di acido acetico diluito

$$CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Cl + H_2O \rightarrow CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH + HCl$$

ma conviene prepararla partendo dall'*α-ossiminopropionato di etile* $CH_3.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ il quale si ottiene mescolando solnzioni acquose concentrate di quantità equimolecolari di piruvato di etile $CH_3.CO.CO_2C_2H_5$ e di cloridrato di idrossilamina, per' il che si separa immediatamente purissimo e con rendimento quantitativo. Cristallizzato dalla ligroina, ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo, costituisce lunghe lamine bianche fusibili a 100° senza decomposizione [5]

trov. %: N 10.75.
per $C_5H_9O_3N$ calc. : 10.69.

Trattando una molecola di α-ossiminopropionato di etile sciolta in alcool, colla soluzione di una molecola di idrossilamina (preparata dal cloridrato, sciolto in alcool metilico, e potassio, sciolto in alcool etilico) ed aggiungendo al liquido, dopo trascorse 6-8 ore, una molecola di etilato potassico, si ottiene il sale potassico $C_3H_6O_3N_2.C_3H_5O_3N_2K$; impiegando il sodio ed operando in modo analogo si ottiene il monoidrato del sale sodico $C_3H_6O_3N_2.C_3H_5O_3N_2Na.H_2O$ della metilidrossigliossima. Nel primo caso il rendimento è il 90 % del teorico, nel secondo un pò minore.

Sciogliendo in acqua l'uno o l'altro dei due sali (previa lavatura con alcool metilico) e trattandoli con acido solforico diluito, essi forniscono la *metilidrossigliossima* $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ quasi pura, la quale cristallizzata dall'acetato di etile si presenta in aghi bianchi, a splendore setaceo, lunghi talora 3-4 cm.

trov. %: N 23.63.
per $C_3H_6O_3N_2$ calc. : 23.70.

[4] Questo composto fu ottenuto per la prima volta da *Whiteley* (Chem. Soc. **77**, 1046 (1900) e descritto sotto il nome di acido ossiminopropionidrossamico, cambiato in una Nota successiva (id. **83**, 24 (1903) in quello di metilidrossigliossima da noi adottato perchè in accordo colle sue proprietà. Ad esso *Gastaldi* (questa Gazzetta **54**, 212 (1924) ha creduto di sostituire il nome di ossima dell'acido piruvilidrossamico che è errato. [5] Il punto di fusione più elevato riferito nella letteratura per l'α-ossiminopropionato di etile (ottenuto però finora con altri metodi) è 92°.

È molto solubile a caldo e poco a freddo in acqua (alla quale impartisce reazione acida) e nell'acetato di etile; facilmente solubile in alcool, benzene ed acetone; pochissimo solubile nell'etere e quasi insolubile nel cloroformio e nella ligroina.

Riscaldata non fonde, ma ad una temperatura variabile da 150° a 160° (a seconda che il riscaldamento è lento o rapido) subisce una decomposizione molto viva accompagnata da sviluppo di anidride carbonica e di ammoniaca e dalla formazione di una nuova sostanza la quale per la maggior parte sublima in aghi bianchi ([6]).

Il *sale potassico della metilidrossigliossima* $C_3H_6O_3N_2.C_3H_5O_3N_2K$ cristallizza dall'acqua in aghetti i quali riscaldati verso 115° esplodono con violenza straordinaria.

trov. %: K 14,47 14,55.

per $C_6H_{11}O_6N_4K$ calc. : 14,23.

Il *monoidrato del sale di sodio* $C_3H_6O_3N_2.C_3H_5O_3N_2Na.H_2O$ cristallizza dall'acqua in grossi prismi

trov. %: Na 8,70; H_2O 6,74.

per $C_6H_{11}O_6N_4Na.H_2O$ calc. : 8,33; 6,52.

Si ottengono nel modo detto sopra; sono tutti e due solubilissimi nell'acqua a caldo e molto solubili anche a freddo; la loro soluzione ha reazione fortemente basica.

[*di-metilidrossigliossimo*] *nicheloato di nichel* $(C_6H_8O_6N_4Ni)Ni$. — Si prepara riscaldando su bagno d'acqua bollente la soluzione acquosa della metilidrossigliossima colla quantità teorica di soluzione acquosa di acetato di nichel addizionata di un po' di acido acetico, per il che il liquido, inizialmente rosso-sangue, si decolora rapidamente ed il sale si deposita in polvere cristallina. Risulta anche riscaldando a 100° le soluzioni acquose del [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di sodio o di potassio addizionate di un po' di acido acetico, nei quali casi si mette in libertà una parte della idrossigliossima che rimane disciolta nel liquido acido assieme ad acetato sodico ([7]).

Preparato nei modi ora indicati costituisce cristallini microscopici di colore rosso-bruno contenenti quattro molecole di acqua di cristallizzazione, delle quali tre eliminabili a 100°.

Se invece si tratta a freddo la soluzione alcoolica della metilidrossigliossima con soluzione alcoolica di acetato di nichel lo si ottiene in fiocchi giallo bruni i quali, quando sono ancora umidi, si sciolgono fa-

([6]) Questa sostanza, che si prepara molto facilmente con un altro procedimento, sarà da noi studiata in una prossima Nota. ([7]) L'idrossigliossima si può ricuperare tirando a secco ed estraendo il residuo con acetato di etile.

cilmente nell'acqua fredda con colorazione rosso-sangue, mentre dopo essiccazione all'aria (per il che assumono un colore più bruno) messi a contatto dell'acqua rigonfiano e danno un gelo, il quale si ottiene pure sciogliendo l'idrossido di nichel umido nella soluzione acquosa della metilidrossigliossima. In questo stato è lentamente solubile nell'acido acetico diluito.

La soluzione colloidale di [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel risulta mescolando soluzioni acquose di metilidrossigliossima e di acetato di nichel, ovvero scaldando a 100° la soluzione acquosa di quest'ultima con nichel metallico (per il che si ha contemporaneamente sviluppo di bollicine gassose di idrogeno).

trov. %: N 13,65 13,53 13,29 13,63; Ni 27,82 27,49 27,82.
per $C_8H_8O_6N_4Ni_2.4H_2O$ calc.: 13,29; 27,83.
Perdita di peso a 100° trov. %: H_2O 12,81.
per 3 H_2O calc. : 12,46.

Dette analisi si riferiscono al sale ottenuto nei vari modi sopra indicati e seccato all'aria fino a peso costante.

Gli idrossidi di sodio o di potassio al 20 % trasformano il [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel nel [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di sodio o di potassio, insolubili in dette basi. Decantando l'eccesso di reattivo e riprendendo il residuo con acqua i nicheloati di sodio o di potassio si sciolgono e dopo filtrazione possono essere fatti cristallizzare dal liquido per aggiunta di alcool. Una reazione analoga ha luogo coll'idrossido di ammonio, nel qual caso per ottenere il nicheloato di ammonio basta diluire con acqua ed aggiungere alcool alla soluzione.

Col tempo il [di-metilidrossigliossimo] nichelcato di nichel subisce lentamente una trasformazione che stiamo ancora studiando.

[di-metilidrossigliossimo] nicheloato di sodio $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2$. — Si forma dal [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel nel modo già detto; si separa cristallizzato trattando la soluzione acquoso-alcoolica della metilidrossigliossima colla quantità teorica di acetato di nichel acquoso e neutralizzando con idrossido di sodio; ma conviene prepararlo direttamente dalla metilclorogliossima.

A tale scopo ad una soluzione di gr. 20 di acetato sodico cristallizzato in 50 cc. di acido acetico al 50 % si aggiungono gr. 5 di metilclorogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ e 25 cc. di alcool ([8]), e si man-

([8]) La sostituzione del cloro coll'ossidrile ha luogo anche in assenza di alcool, però quest'ultimo rende più completa la successiva separazione del sale complesso.

tiene la miscela a 40°-50°, per il che la gliossima si scioglie rapidamente. Dopo qualche tempo si addizionano al liquido 25 cc. di soluzione acquosa di acetato di nichel e quindi, senza raffreddare, idrossido di sodio al 20 % fino a reazione basica persistente. Tosto comincia la separazione del sale complesso in prismetti rosso-aranciati i quali raccolti dopo raffreddamento e lavati prima con soluzione concentrata di acetato sodico e poi con alcool sono perfettamente puri e pesano gr. 4,9.

Il [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di sodio è insolubile nei comuni solventi organici, nelle soluzioni concentrate di cloruro sodico o patassico, di idrossido di sodio o di potassio; un po' solubile, specialmente a caldo, nella soluzione diluita di acetato sodico e pochissimo nelle soluzioni molto diluite dei precedenti reattivi. E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua; la soluzione acquosa ha reazione neutra, colore rosso-sangue se concentrata, aranciato o giallo se diluita; in essa non si può riscontrare la presenza dei ioni nichelosi neppure colla dimetilgliossima. Dalla soluzione acquosa concentrata il sale è completamente precipitato dai cloruri o dagli idrossidi di sodio o di potassio concentrati; parzialmente dall'acetato sodico e dall'alcool.

Cristallizza splendidamente dall'acqua in prismi, di dimensioni talora molto rilevanti, contenenti acqua di cristallizzazione in quantità tanto più grande quanto più diluita è la soluzione dalla quale si separano, ed il cui colore varia dal rosso-sangue all'aranciato. Di questi diversi idrati sarà fatto lo studio cristallografico e della tensione di vapore; per ora diremo soltanto che da soluzioni molto diluite si separa il dodecaidrato $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2.12H_2O$ in prismi rosso-sangue; da soluzioni molto concentrate si separa il tetraidrato $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2.4H_2O$ in aghi rosso-aranciati. Tutti i poliidrati si trasformano rapidamente per riscaldamento a 100° nel monoidrato $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2.H_2O$ giallo-aranciato, dal quale non si può eliminare l'acqua di cristallizzazione nemmeno 150°, temperatura alla quale comincia ad alterarsi imbrunendo (9). Lasciando esposto all'aria il monoidrato (di qualsiasi provenienza) esso riassorbe una molecola di acqua e si trasforma nel biidrato $(C_6H_8O_6N_4Ni)Na_2.2H_2O$ il quale, come il dodeca- ed il tetraidrato, è stabile alla temperatura ordinaria.

Dodecaidrato :

	trov. %:	N 10,32;	Ni 10,62.
per $C_6H_8O_6N_4NiNa_2$. 12 H_2O	calc. :	10,13	10,61.
perdita di peso a 100°	trov. %:	H_2O 35,99.	
per 11 H_2O	calc. :	35,82.	

(9) **L'ultima molecola di acqua è certamente unita al complesso in modo diverso dalle altre.**

Tetraidrato :

trov. %: Na 11,34 11,33; N 13,51 13,98; Ni 14,54 14,36.
per $C_6H_8O_4N_4NiNa_2.4H_2O$ calc. 11,25; 13,70; 14,26.
perdita di peso a 100° trov. % : H_2O 13,10
per $3H_2O$ calc. : 13,21.

Monoidrato :

trov. % : Na 12,71 ; N 15,47 ; Ni 16,20.
per $C_6H_8O_6N_4NiNa_2.H_2O$ calc. : 12,94 15,79 16,54.

[*di-metilidrossigliossimo*] *nicheloato di potassio* $(C_6H_2O_6N_4Ni)K_2$. — Risulta in modi analoghi al precedente ; conviene prepararlo aggiungendo gr. 5 di metilclorogliossima ad una soluzione di g. 8,8 di idrossido di potassio in 50 cc. di acido acetico al 50 %, addizionando 25 cc. di alcool e trattando, dopo riposo, con acetato di nichel e con idrossido di potassio.

È molto solubile a caldo e notevolmente anche a freddo nell'acqua ; da soluzioni concentrate cristallizza in prismi rosso-sangue come triidrato, il quale diventa anidro a 105°.

Triidrato :

trov. % : Ni 13,50 ; H_2O 12,95.
per $C_6H_8O_6N_4NiK_2.3H_2O$ calc. : 13,31 12,77.

Anidro :

trov. % : Ni 15,99 ; K 21,08.
per $C_6H_8O_2N_4NiK_2$ calc. : 15,90 21,10.

In tutte le altre proprietà è simile al sale sodico ; è però più solubile nell'acqua di questo.

[*di-metilidrossigliossimo*] *nicheloato di ammonio* $(C_6H_8O_6N_4Ni)(NH_4)_2$. — Si ottiene dalla soluzione acquosa della metilidrossigliossima per trattamento con acetato di nichel, idrossido di ammonio ed alcool ; si prepara aggiungendo gr. 5 di metilclorogliossima ad una miscela di 20 cc. di idrossido di ammonio 6N, 50 cc. di acido acetico al 50 % e 25 cc. di alcool e trattando dopo riposo con acetato di nichel e con idrossido di ammonio.

E' discretamente solubile a caldo e meno a freddo nell'acqua ; cristallizza dall'acqua o dall'alcool acquoso come tetraidato in laminette giallo-arancio.

trov. % : N. 20,71 ; Ni 14,53.
per $C_6H_{16}O_6N_6Ni.4H_2O$ calc. · 21,06 14.71.

Riscaldato svolge ammoniaca.

[*di-metilidrossigliossimo*] *cupriato di sodio* $(C_6H_8O_6N_4Cu)Na_2$. — Ottenuto dalla metilclorogliossima in modo analogo ai nicheloati (sostituendo l'acetato ramico all'acetato di nichel) cristallizza con sette molecole di acqua dall'alcool acquoso in prismetti bruno-rossastri che diventano anidri a 100°.

Eptaidrato:

trov. %: Cu 13,54.
per $C_8H_8O_6N_4Na_2Cu.7H_2O$ calc. ; 13,59.

Anidro:

trov. %: Cu 18,26; Na 13,43.
per $C_8H_8O_6N_4Na_2Cu$ calc. : 18,60 13,46.

E' molto solubile in acqua, insolubile nei comuni solventi organici.

[*di-metilidrossigliossimo*] *cupriato di potassio* $(C_6H_8O_6N_4Cu)K_2$. — Cristallizza dall'alcool acquoso come tetraidrato in aghi bruno-chiari, riscaldato a 100° si trasforma nel monoidrato.

Tetraidrato:

trov. %: Cu 14,15.
per $C_6H_8O_6N_4K_2Cu.4H_2O$ calc. : 14,26.

Anidro:

trov. %: Cu 16,64; K 20,17.
per $C_6H_4O_6N_4K_6Cu$ calc. : 16,23 19,92.

E' solubile nell'acqua, insolubile nei comuni solventi organici.

[*di-metilidrossigliossimo*] *cupriato di ammonio* $(C_6H_8O_6N_4Cu)(NH_4)_2$. — Cristallizza dall'acqua tiepida in prismetti bruno-chiari contenenti quattro molecole di acqua di cristallizzazione.

trov. %: Cu 15,92; N 20,68.
per $C_6H_{16}O_6N_6Cu.4H_2O$ calc. : 15,75 20,81.

Riscaldato perde facilmente ammoniaca, anche in soluzione acquosa. E' insolubile nei comuni solventi organici.

[*di-metilidrossigliossimo*] *cobaltoato di ammonio* $(C_6H_8O_6N_4Co)(NH_4)_2$.

Cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti color caffè chiaro con due molecole di acqua.

trov. %: Co 16,42.

per $C_6H_{16}O_6N_6Co.2H_2O$ calc. 16,24.

E' solubilissimo nell'acqua ; insolubile nei comuni solventi organici.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1925

DIRETTORE : **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le
reviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero
volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897).
il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume.
: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
pe $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

alyst – The Analyst.
n. – Liebig's Annaleu der Chemie.
n. Chim. – Annales de Chimie.
n. chim. anal. chim. appl. – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
n. chim. applicata – Annali di Chimica applicata.
n. fals. – Annales des falsifications.
ch. farm. sper. – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
ch. Pharm. – Archiv der Pharmazie.
ti accad. Lincei – Atti della R. Accademia dei Lincei.
ti soc. ital. progresso sci. – Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
r. – Berichte der deutschen chemischeu Gesellschaft.
r. pharm. Ges. – Berichte der dentschen pharmazeutische Gesellschaft.
ochem. Z. – Biochemische Zeitschrift.
ll. soc. chim. – Bulletin de la Société chimique de France.
ll. soc. chim. Belg. – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
l. soc. chim. Romania – Buletinul societàtei de chimie din Romania.
em. News – Chemical News and Journal of Physical Science.
em. Zentr. – Chemisches Zentralblatt.
em. Ztg. – Chemiker Zeitung.
imie & industrie – Chimie & Industrie.
mpt. rend. – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
ektrochem. Z. – Elektrochemische Zeitschrift.
zz. chim. ital. – Gazzetta Chimica Italiana.
orn. chim. ind. applicata – Giornale di chimica industriale ed applicata.
lvetica chim. Acta – Helvetica Chimica Acta.
on Steel lust. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Iustitute. Carnegie Scholarship Memoirs.
Am. Chem. Soc. – Journal of the American Chemical Society.
Chem. Soc. – Journal of the Chemical Society. (London).
chim. phys. – Journal de chimie physique.
pharm. Belg. – Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem. – Journal für praktische Chemie.
Soc. Chem. Ind. – Journal of the Society of Chemical Industry.
lloid-Z. – Kolloid-Zeitschrift.
onatsh – Monatshefte fur Chemie.
n. scient. – Moniteur scientifique.
harm. Post – Pharmaceutische Post.
harm. Ztg. – Pharmaceutische Zeitung.
adium – Radium.
ec. trav. chim. – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
ev. prod. chim. – Revue des produits chimiques.
end. accad. Lincei – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
taz. sper. agrar. ital. – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
. anal. Chem. – Zeitschrift für analystiche Chemie.
. angew. Chem. – Zeitschrift für angewandte Chemie.
. anorg. allgem. Chem. – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
. physiol. Chem – Zeitschrift für physiologischeuchemie.

ANNO LV. LUGLIO 1925 Fasc. VII.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mézzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Beretta A. — Trasformazione della 2-4 dinitro 4' fenilazodifenilamina in derivati della fenazina. (2-VII-925).

Canneri G. — Solfati e cromati doppi della guanidina coi metalli bi e trivalenti. (13-VII-925).

Crippa G. B. — Processi pirogenici nella trasformazione degli o-amino-azocomposti in triazoli. (11-VII-925).

CASTORO N. — Intorno alla costituzione del lupeosio.

Il lupeosio, ritenuto da prima per un galattano, venne isolato da Beyer (1) e da Eichhorn (2) dai semi dei lupini e più tardi, appena nel 1887, da E. Schulze u. Steiger (3) i quali avevano identificato che di esso facevan parte il galattosio, il fruttosio e uno zucchero destrogiro sconosciuto, che non era nè glucosio, nè mannosio e nè un pentosio.

Nei lavori posteriori del 1890 e 1892 E. Schulze estende ancora le sue ricerche ad altre varietà di lupini e di leguminose venendo alla stessa conclusione. Nel contempo e precisamente nel 1890 egli ed il Pianta (4) avevano isolato dai tuberi di Stachis tuberifera un polisaccaride cristallizzato cui avevano dato il nome di stachiosio. In seguito E. Schulze (5) e G. Tanret (6) avevano pubblicato che lo stachiosio si componesse di galattosio per una metà e per l'altra di glucosio e fruttosio. Valga il vero, dall'idrolisi parziale con Kefirlactase, Neuberg und Lachmann (7), come con fermenti animali Bierry (8) potettero ottenere manninotriosio e fruttosio. Ciò non pertanto il lupeosio dal perchè si otteneva sotto torma amorfa in fiocchi bianchissimi e non in forma di cristalli era stato abbandonato a se stesso.

Il Lippmann aveva riportato il lupeosio in « Die Chemie der Zuckerarten, pag. 1601 » come un disaccaride, giusta l'interpretazione di Schulze, il quale al lupeosio essiccato a 100° in corrente d'idrogeno dà la composizione $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ o $C_{12}H_{22}O_{11})_3$ (Chz., *26*, 7), e lo Czapek (9) nella « Biochemie der Pflanzen, pag. 226 » venuta fuori nel 1905 lo riportava come un disaccaride o un tetrasaccaride o un esasaccaride in base ai risultati analitici del carbonio, dell'idrogeno e dell'ossigeno,

(1) *Beyer*, Land Vers. Stat., **9**, 177; **14**, 164; *Eichhorn*, Land. Vers. Stat., **9**, 275. (2) *E. Schulze* u. *Steiger*, Ber., **19**, 827 und.; Ber., **20**, 290 (1887); *E. Schulze*, Ber., **25**, 2213 (1892). (3) La stessa sostanza venne svelata nei semi delle vecce, dei piselli, dei fagioli ed in quelli dell'erba medica e di trifoglio rosso. (4) V. *Planta* u. *E. Schulze*, Ber., **23**, 1692 (1890); **24**, 2705 (1891); Land. Vers. Stat., **40**, 277 (1892); **41**, 123 (1893). (5) V. *Planta* und. *E. Schulze*, Ber., **24**, 2705 (1891); *E. Schulze*, L. V., **55**, 419 avevano attribuito allo *stachiosio* la formula strutturale $C_{18}H_{32}O_{16}$ + + $3H_2O$ perchè meglio rispondente come grandezza molecolare stabilita con il metodo di Raoult. (6) *G. Tanret*, Bull., Soc. chim., (3) **29**, 888 (1903). (7) *Neuberg* u. *Lachmann*, Biochem. Zeitschr., **24**, 174 (1910). (8) Biochem. Zeitschr,. **44**, 446 (1912). (9) *Lippmann* und. *Czapek*, l. c.

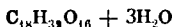
i quali non potevano illuminare la mente del chimico. Ad accrescerne l'incertezza degli autori venivano le determinazioni crioscopiche del lupeosio, e dello stacbiosio suffragando la prima ipotesi che il lupeosio fosse un disaccaride, la seconda che lo stachiosio fosse un trisaccaride [10], perchè ilpeso molecolare rispondeva a quello di un monosio triplo. Per questo ultimo sembra realmente strano che un composto cristallizzato si allontani dalla legge del punto di congelamento di Raoult, e il basso risultato ottenuto deve forse attribuirsi ad imperizia o ad inesattezza delle operazioni eseguite nella determinazione del punto di congelamento.

Del lupeosio invece il basso peso molecolare deve certamente attribuirsi al trovarsi il lupeosio in soluzione acquosa, sotto forma di fase dispersa, e perciò allo stato colloidale, come suole avvenire per quasi tutte le sostanze amorfe [11]. Il certo è che la *soluziane acquosa di luperosio* presenta bene il *fenomeno di Tyndall.* Ma a che cosa mirano queste determinazioni quando si possono seguire ed isolare i prodotti dell'idrolisi di questi polisaccaridi ? Il Kossel parlando della composizione molecolare dell'albumina così si esprimeva: a che cosa valgono le determinazioni per stabilire le percentuali di carbonio, idrogeno ossigeno azoto ecc., quando il chimico deve preoccuparsi dei prodotti dello idrolisi da essa ottenuti onde possa valutare la composizione dei vari gruppi che concorrono a formarla.

Lo stesso possiamo dire noi di questi polisaccaridi incristallizzabili che si ottengono allo stato amorfo.

Del lupeosio sino al 1908 non era con sicurezza nota la composizione molecolare, perchè il metodo crioscopico non aveva potuto portare alcun aiuto. E fu proprio in quest'anno che io prendendo in esame gli idrati di carbonio dei semi di cicer arietinum attribuii al detto lupeosio la composizione di un tetrosio [12]. Non mi diffusi a fare una dimostrazione diretta intorno alla composizione di esso perchè l'aveva già

[10] Come composizione dello stachiosio, *E. Schulze* u. von *Planta*, Ber., **24** S. 2705 e *Schulze*, Landw. Vers. Stat. **55**, 419 dettero la seguente formula:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$$

perchè meglio rispondeva alla grandezza molecolare determinata con il metodo di Raoult, ma Tanret riconobbe come esatta la formula $C_{24}H_{42}O_{21} + 4H_2O$. [11] P. P. v. *Weimarn,* Dispersoidchemie; *Leonard Michaelis*, Praktikum der physik. chemie; *Kossel,* Zeitschr. f. physiolg. chemie Cd. [12] Il lettore è pregato di leggere attentamente la discussione chimica fatta sia nel lavoro del 1908 *N. Castoro*, « Contributo allo studio degli idrati di carbonio solubili e delle emicelluiose contenute nel semi di cicer arietinum » e quella più ampia del 1925; *N. Castoro,* Contributo allo studio del γ-galattano contenuto nei semi di cicer arietinum e intorno alla costituzione di esso.

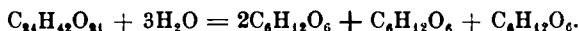
fatta nella discussione del polisaccaride isolato dai semi di *Cicer arietinum*, e mi limitai solo ad accennare, perchè dal contesto della memoria nella discussione severa intorno al γ.galattano [13] o cicerosio, come oggi lo ho denominato, risultava chiaro che il lupeosio di E. Schulze non potesse essere altro che un tetrasaccaride risultante costituito dal 50 % di galattosio e dal 50 % di altri due monosi che erano fruttosio e uno zucchero destrogiro non ancora identificato [14]. Di più sempre in considerazione dei risultati analitici quantitativi dell'ossido di stronzio e dell'acido mucico nonchè dei valori delle determinazioni polarimetriche fatte per lo zucchero dei ceci, io mi formai la salda convinzione intorno alla costituzione di esso lupeosio: dappoichè se noi avessimo supposto che questo fosse un trisaccaride, esclusa la possibilità di essere un disaccaride per le stesse ragioni addotte a propositito del γ-galattano o cicerosio, esso trisaccaride non avrebbe potuto essere che composto di due parti di galattosio e una di fruttosio, o l'inverso cioè d'una parte di galattosio e due parti di altri due monosi differenti dal primo, ma la determinazione quantitativa dell'acido mucico e il potere rotatorio del composto idrolizzato o lupeosio si oppongono a questa deduzione fortemente perchè un trisaccaride contenente due molecole di galattosio avrebbero dato circa il 50 % di acido mucico, e un trisaccaride contenente una molecola di galattosio non avrebbe potuto dare che dal 22 al 23 % di acido mucico, mentre E. Schulze u. Steiger avevano ottenuto il 38 % circa: in appresso il potere rotatorio di una miscela di due molecole di galattosio e una di fruttosio avrebbe dato $(\alpha)_D + 22,99$ mentre il lupeosio dà $(\alpha)_D = + 58,00$ e un trisaccaride compesto di una di galattosio e dei monosi del saccarosio (glucosio + fruttosio) avrebbe dato $(\alpha)_D = + 7,44$; un trisaccaride infine composto di una parte di galattosio, d'una di fruttosio e di una di mannosio avrebbe dato $(\alpha)_D = - 11,00$ circa.

Il potere rotatorio dei prodotti dell'idrolisi del luposio è quello del 1908 e 1909, ma oggi dev'essere novellamente determinato per alcune considerazioni speciali al riguardo: perchè se una piccolissima percentuale del lupeosio rimane non idrolizzata, si comprende subito a pieno il perchè del potere rotatorio specifico più elevato della miscela dei monosi ottenuti. Valga il vero il potere rotatorio ottenuto dai monosi del cicerosio idrolizzato è disceso di circa 4 da quello del 1908 e 1909, infatti: $(\alpha)_D = + 48 \div 50$ [15].

[13] *Castoro,* Contributo allo studio degli idrati di carbonio solubili e delle emicellulose contenute nel semi di cicer arietinum. [14] *E. Schulze,* l. c. [15] Contributo allo studio del γ.galattano contenuto nei semi di cicer arietinum e intorno alla costituzione di esso.

Queste le chiare ragioni e limpide deduzioni perchè nel 1909 nel mio lavoro « Contributo allo studio degli idrati di carbonio solubili contenuti nei semi di cicer arietinum » io ritenni opportuno di confermare la composizione del lupeosio, come un tetrasaccaride $C_{24}H_{42}O_{21}$, formato da due molecole di galattosio, una di fruttosio e una di un monosio destrogiro sconosciuto.

Di più non potevo e nè dovevo dire anche per rispettoso riguardo al maestro. Nel 1910 venne il nuovo lavoro di E. Schulze [16] sul lupeosio, pubblicato nel (Berliner Bericht e nella Zeitschrieft f. physl. Chemie), nel quale periodico egli accenna al γ.galattano da me isolato dai semi di cicer arietinum, che molto probabilmente è uno zucchero identico al lupeosio e ne conferma la composizione molecolare di tetrasaccaride, da me ammessa sin da due anni prima e cioè dal 1908, in base alle argomentazioni sopra addotte, ma di questo, come al solito anche di uomini grandi non parla, e sono i fatti rigorosi citati che dimostrano la verità del mio asserto. E. Schulze u. Pfenninger ottennero dall'ossidazione del lupeosio con acido nitrico del p. sp. 1,15 oltre che l'acido mucico [17] anche dell'acido saccarico [18], ciò che dimostra oggi la presenza del galattosio e del glucosio; e per riscaldamento del lupeosio con resorcina e acido cloridrico si era ottenuta sin dal principio la reazione rossa di Seliwanoff [19], che dimostrava la presenza del fruttosio. E così fermo restante il mio asserto che il lupeosio sia un tetrasaccaride, risulta così formato:

$$C_{24}H_{42}O_{21} + 3H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

lupeosio + 3 mol. acqua = 2 d. galattosio + 1 d. glucosio + 1 d. fruttosio.

G. Tanret l'ottenne precipitandolo con soluzione bollente di stronziana e lo riconobbe come stachiosio.

[16] *E. Schulze*, Ber. **43**, 2230 (1910); *E. Schulze* u. *Pfenniger*, Zetscher f. physiol, Chem., **68**, 382 (1910). [17] *Liebig*, Ann. chem., **113**, 1 (1860); *Fourcroy*, in *Langier*, Ann. chim., (1), **72**, 87 (1809); *Kent* und *Tokens*, Ann. chem., **227**, 221 (1885); *Creydt* un *Tollens*, Ann. chem. **232**, 205 (1885); *Muntz*, Ann. chim.phys., (6), **10**, 566 (1887); *Maumene*, Bull. soc. chim. (3), **9**, 138 (1893); *E. Schulze* un seine *Mitarbeiter*, Land-w Vers. Stat., **39**, 269 (1891); *E. Schulze* u. *Castoro*, Zeitschr. f. phys. chemie, **37**. 40 (1902); **39**, 318 (1903); *N. Castoro*, **49**, 96 (1906); **52**, 521 (1907); *E. Schulze*, l. c. [18]. *Liebig*, Ann. chem., l. c.; *Heintz*, Pogg. Ann., **61**, 315 (1844); **105**, 211 (1858); **111**, 165 et 291 (1860); *Sohst* u. *Tollens*, Ann. chem., **214**, 1 (1888); *Herzfeld*, Ann. chem., **220**, 368 (1883); *Gans* u. *Tollens*, Ber., **21**, 2148 (1888); *Kiliani*, Ann. chem. **205**, 166 (1880); *E. Schulze*, l. c. [19] Ber., **20**, 181 (1887).

Sulla rigorosità dei metodi e reazioni eseguite per svelare la natura del β-galattano o lupeosio ci ripromettiamo di ritornare sù presto, dovendo riferire con premura « Intorno ad alcuni metodi di indagini per svelare la natura dei polisaccaridi ».

Rettifica di N. Castoro.

Nella pubblicazione venuta fuori il 1908 N. Castoro [20] Contributo allo stndio degli idrati di carbonio solubili contenuti nei semi di cicer arietinum a pag. 3 al rigo quindicesimo bisogna leggere così corretto:

Ora il galattosio e il glucosio sono i costituenti del lattosio, ma il mio zucchero non può essere nè lattosio, nè un disaccaride del tipo del lattosio:

I. perchè il lattosio riduce fortemente il liquido di Fehling, mentre il mio zucchero non lo riduce affatto;

II. perchè il potere rotatorio di una miscela di galattosio più glucosio dà $(\alpha)_D = + 68{,}60$, mentre il prodotto dell'idrolisi della mia sostanza dà $(\alpha)_D = + 52{,}56$.

Il galattosio e il glucosio sono pure costituenti del melibiosio...

* * *

Nella pubblicazione del 1909 N. Castoro [21], Contributo allo studio degl'idrati di carbonio solubili e delle emicellulose contenute nei semi di cicer arietinum a pag. 12 capoverso 9 va cosi corretto:

Ora il galattosio e il fruttosio non possono formare il galattano, perchè come potere rotatorio una miscelà di galattosio più fruttosio darebbe $(\alpha)_D = - 6{,}10$, mentre il prodotto dell'idrolisi della mia sostanza dà $(\alpha)_D = + 52{,}56$.

Il galattosio e il glucosio sono i costituenti del melibiosio e del lattosio, ma il mio zucchero non può essere un disaccaride del tipo di questi due:

I. perchè il melibiosio e il lattosio riducono il liquido di Fehling...

Bari. — R. Scuola di Farmacia.

[20] R. c. della Società chimica di Roma Anno VI n. 14. [21] Questa Gazzetta 39, I

LOSANA L. — Acido ferrico e ferrati (I).

E' noto come esistano dei composti derivanti da un acido ferrico che, a sua volta, avrebbe origine dall'ipotetica anidride FeO_3. Tale conoscenza è da molto tempo acquisita, poichè risale al Frémy ([1]) la scoperta della suddetta serie di sali. Questo autore trovò che ossidando energicamente del ferro, mediante il nitrato potassico fuso, si otteneva un sale di potassio solubile in acqua con colorazione violetta intensa e molto simile a quella del permanganato di potassio. L'instabilità grandissima del sale e della sua soluzione non permise molte ricerche fu possibile però stabilirne la formola poichè Frémy notò che nella decomposizione si svolgeva ossigeno che potè essere misurato. Al composto di potassio venne assegnata la formola K_2FeO_4 e fu denominato *ferrato* come derivante dall'acido ferrico H_2FeO_4: prodotto questo dall'unione dell'acqua e della ipotetica anidride FeO_3; composto del ferro esavalente. Altri autori cercarono di spiegare ([2]) queste formazioni senza ammettere l'esistenza del ferro esavalente, ma il Rose ([3]) con una serie di misure confermò quanto era stato asserito dal Frémy.

Indi venne perfezionato il modo di preparazione del ferrato potassico da Merz ([4]) sottoponendo ad una rapida corrente di cloro dell'idrossido ferrico sospeso in un forte eccesso di soluzione di idrossido potassico molto concentrato: si forma quasi subito il ferrato che, essendo insolubile in soluzioni concentrate di potassa, si deposita sotto forma di una polvere nera con riflessi rossastri che si può asciugare e depurare. Però quando si tenti di seccarla completamente, o si elevi anche di poco la temperatura si ha subito una rapida decomposizione con sviluppo di ossigeno. Similmente fu preparato il ferrato di sodio: non si riuscì mai invece a preparare il composto di ammonio, perchè si decompone istantaneamente svolgendo azoto.

Poco tempo dopo vennero preparati i sali di bario e di calcio ([5]): mediante reazione di doppio scambio tra ferrato potassico in soluzione e nitrato di bario o di calcio. Il composto di bario si dimostrò assai

([1]) Ann. de Chimie et de physique, 12. 365 (1844); Compt. rend., 12, 23 (1841). ([2]) *Frémy*, loc. cit. ([3]) V. Enciclopedia Chimica del *Selmi*. Torino, Unione Tip. Ed., 7, 48 (1876). ([4]) J. prakt Chem., 101, 269 (1867). ([5]) V. *Frémy*, loc. cit; *Rosel*, J. Am. Chem. Soc., 17, 760 (1895).

stabile e permise, con delle analisi accurate di confermare sempre meglio la composizione generale dei ferrati. Vari sperimentatori (6) tentarono diversi metodi di preparazione di tali composti in modi svariatissimi, senza però giungere ad un lavoro di sintesi veramente comprensivo, e si limitarono a determinarne delle proprietà chimiche o fisiche.

Un ordine d'idee completamente diverso fu perseguito da alcuni sperimentatori: cercare cioè di ossidare gli idrossidi di ferro e studiarne la decomposizione per vedere di giungere a dei gradi molto elevati d'ossidazione. Il Brode (7) studia l'azione dell'acqua ossigenata sui sali di ferro e prevede un perossido molto instabile esaminando gli abbassamenti molecolari del punto di congelamento di miscele di cloruro ferrico e acqua ossigenata che sono più grandi dei valori calcolati. Nota inoltre come il colore dell'idrossido di ferro, trattato con acqua ossigenata, diventi più vivace e il residuo svolga ossigeno. Manchot (8) deduce il rapporto probabile tra ferro e ossigeno fissandolo in 1: 2 e giunge a prevedere un ipotetico composto Fe_2O_5- (9). Dal lato poi dell'importante teoria dell'autocatalisi e delle ossidazioni interne si sono occupati dell'argomento Engler e Weissberg (10); Luther e Schilow (11) e infine Bredig e Calvert (12). Questi autori esaminano sopratutto al struttura che competerebbe ai vari ossidi superiori del ferro e fissano delle formole di struttura; però nessuno si occupa della questione dal punto di vista dei ferrati che viene solo superficialmente accennato.

Un lavoro sull'argomento, che ha portato un contributo notevolissimo, è quello compiuto da Pellini e Meneghini (13). Questi autori hanno tentato sistematicamente numorosissime ossidazioni con acqua ossigenata su composti vari di ferro riuscendo a separare ed analizzare una sostanza nella quale con buona approssimazione, sussiste tra l'ossigeno e il ferro il rapporto 2:1 a cui cioè compete la formola bruta FeO_2. Pellini e Meneghini operano a bassa temperatura ed ottengono, specialmente per azione dell'acqua ossigenata concentrata sull'idrossido ferroso, un composto di color rosso vivo, che non presenta l'aspetto gelatinoso degli idrossidi di ferro e che svolge facilmente ossigeno. Con l'idrossido ferrico invece non sono giunti a risultati cosi concreti. Per l'ana-

(6) V. *Baschieri*, Questa Gazz., [I] 36, 27 (1906). (7) Zeit. für phys. Chem., 37 257 (1901). (8) Z. anorg. allgem Chem., 27, 240 (1901) (9) Ber., 34, 2479 (1901). (10) Kritische studien über di Vorgänge der aut. Braunschwig, W. u. Sohn, (1904). (11) Z. für phys Chem., 46, 811 (1403). (12) Z. für phys. Chem., 38, 513 (1901 (13) Questa Gazz., [I]. 39, 381 (1909).

lisi gli A.A. dosano l'ossigeno attivo mediante il jodo messo da questo in libertà in una soluzione di joduro potassico e poi, sulla stessa porzione, determinano il ferro col metodo ponderale, avendo così il rapporto di combinazione.

Un lavoro del Baschieri ([14]) esamina poi alcuni problemi relativi alla stabilità del ferrato di bario. Una rapida rivista dei ferrati conosciuti e cioè: potassio, bario. sodio, litio ecc. viene effettuata da Rossel ([15]), Eidman e Moëser esaminano alcuni dati specifici del ferrato di stronzio ([16]).

Per consiglio del Prof. Montemartini mi sono proposto di effettuare uno studio sistematico dei ferrati e dell'acido ferrico. In questa prima pubblicazione esporrò i metodi seguiti nella preparazione di numerosi ferrati e gli studi relativi alla loro decomposizione termica, cercando cosi di portare un contributo alla conoscenza della loro costituzione. Con una seconda nota comunicherò i tentativi per ottenere l'acido ferrico e l'ipotetica anidride FeO_3.

PARTE GENERALE.

Come punto di partenza mi sono servito del ferrato potassico e del ferrato di bario. Il primo si può preparare nei due modi già sommariamente descritti: col metodo di Frémy si getta del ferro in polvere entro un crogiuolo scaldato ai rosso contenente del nitrato potassico fuso. Il rendimento è scarso e si ottengono delle soluzioni di ferrato non pure. Mi sono rivolto quindi al procedimento per via umida mediante il cloro: il ferrato di potassio che si deposita non è mai puro perchè occlude quantità sensibili degli idrossidi di ferro e potassio, nè si riesce a depurarlo per lavaggio. Una condizione assai importante è l'operare in ambiente privo di anidride carbonica che decompone sensibilmente tali composti.

Trattando una soluzione di ferrato potassico con una di nitrato di bario si ha un precipitato di colore rosso leggermente vinoso che si separa, si filtra e si lava molto facilmente. In questo caso bisogna escludere il contatto con l'anidride carbonica ancora di più che per il sale di potassio, poichè si forma con tutta facilità del carbonato di bario insolubile che inquina il precipitato. Tutte le operazioni di pre-

([14]) Questa Gazzetta, **36**, I, 284 (1906). ([15]) J. Am. Chem. Soc., **17**, 760 (1895).
([16]) Ber., **36**, 2290 (1903).

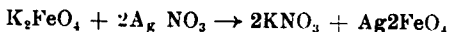
cipitazione, lavaggio, filtrazione vennero compiute adottando i metodi usuali di protezione contro l'anidride carbonica contenuta nell'aria.

I composti preparati vennero classificati secondo la valenza del metallo base; progressiva da uno a quattro.

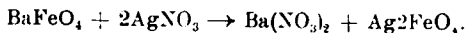
Ferrati di metalli monovalenti.

Ferrato di potassio. — Preparato nel modo descritto; quando si cerchi di seccarlo onde procedere ad analisi si decompone abbastanza rapidamente, inoltre, come si è detto, si ottiene sempre un prodotto inquinato da idrossido ferrico e potassico e quindi non è possibile averne delle soluzioni pure. Le misure che si potrebbero eseguire sarebbero solo relative e poichè, d'altra parte è mio intendimento occuparmi della stabilità di tali soluzioni in una nota seguente, mi sono limitato a qualche saggio generico per controllarne la purezza.

Ferrato d'argento. — In un primo tempo ho tentato di preparare il ferrato d'argento con la reazione di doppio scambio tra ferrato potassico e nitrato d'argento:

$$K_2FeO_4 + 2Ag\,NO_3 \rightarrow 2KNO_3 + Ag2FeO_4$$

ma si ottiene un prodotto che dà bensì le reazioni dei perossidi che sono comuni ai ferrati, ma contiene poco ossigeno attivo.

Data la presenza di idrossido potassico nella soluzione di ferrato, si verrà ad avere sempre un precipitato inquinato da ossidi d'argento. Ho cambiato allora completamente il sistema di preparazione: il ferrato di bario allo stato di *grandissima suddivisione,* sospeso in acqua, reagisce con soluzioni di nitrati di metalli varii, dando origine al ferrato corrispondente e a nitrato di bario:

$$BaFeO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + Ag2FeO_4.$$

Vennero posti in una bevuta 5 gr. di ferrato di bario sospeso in 50 cc. d'acqua, bollita in precedenza, e poi si aggiunse la quantità stechiometrica di nitrato d'argento sciolta in 50 cc. d'acqua. Si lasciarono reagire le due sostanze per un tempo di circa sei ore in capo alla quale era sparito il colore rosso del ferrato di bario e si era formata una polvere nera con riflessi rossastri, che venne separata per filtra-

zione alla pompa, lavata con acqua freddissima ed asciugata in essiccatore su acido solforico alla pressione ordinaria a temperatura di 15° circa. Quando il peso fu costante si analizzò detta sostanza. L'argento fu dosato come cloruro, il ferro come sesquiossido per pesata e l'ossigeno attivo col metodo jodometrico descritto da Pellini e Meneghini. I risultati furono i seguenti:

	I	II	Media
Argento	63.80	64.00	63.90 %
Ferro	17.42	17.19	17.30 »
Ossigeno attivo .	6.82	6.88	6.85 »

Confrontando i volori medii colla composizione teorica si ha:

	Trovato	Calcolato per Ag_2FeO_4
Argento . . . . : .	63.90	64.29
Ferro	17.30	16.64
Ossigeno attivo.	6.85	7.16
» totale.	18.29	19.07
	99.49	100.00

e da questi dati possiamo dedurre che si ottiene una sostanza corrispondente per la sua composizione, abbastanza bene alla formola Ag_2FeO_4.

Mantenendo il suddetto prodotto in essiccatore a vuoto su acido solforico a circa 15°, si ha una decomposizione abbastanza rapida: gr. 0,5008 dopo 152 ore avevano perduto in peso gr. 0,03506 che corrisponde a circa il 7 %, cioè con buona approssimazione all'ossigeno attivo.

Per verificare se effettivamente il suddetto prodotto fosse privo di acqua e per stabilire a quale temperatura si ha una decomposizione con velocità notevole, mi sono servito del seguente sistema:

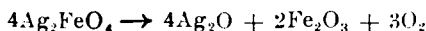
Un forno elettrico tubolare a resistenza conteneva una canna di vetro infusibile in cui con i soliti dispositivi si poteva stabilire una corrente d'aria priva di anidride carbonica e perfettamente secca. Ad una estremità del tubo erano adattati gli apparecchi di protezione per eliminare le impurezze suddette, all'altra si trovavano due tubi ad U ripieni di cloruro di calcio granulare, protetti a loro volta da un tubo a calce sodata. Entro la canna di vetro si poneva una navicella di porcellana

contenente un campione pesato della sostanza in esame, un lungo e sottile termometro il cui bulbo si trovava esattamente sopra la navicella permetteva di leggere le temperature. Per mezzo di apposite resistenze tarate si poteva variare la temperatura del forno in limiti molto estesi e con velocità varie, oppure la si manteneva costante per periodi lunghissimi, con un'oscillazione che non fu mai superiore a $\pm$ 1°. E' ovvio che così operando e pesando ad intervalli la navicella si viene ad avere una perdita di peso che ci dà la somma dei pesi dell'acqua e dell'ossigeno attivo.

Controllando, d'altra parte, l'aumento in peso dei tubi a cloruro di calcio si ottiene la quantità della sola acqua ceduta. Si hanno così i dati per poter verificare l'inizio e il procedere della decomposizione, nonchè controllare la composizione. Naturamente tali dati saranno affetti da un coefficiente che dipende dal modo di eseguire l'esperienza, poichè la lunghezza, il diametro del tubo, la velocità dell'aria ecc., devono necessariamente avere qualche influenza sui risultati. Nel caso presente la velocità della corrente gassosa era regolata in modo da poter sempre contare le bolle nelle bocce di lavaggio. Nella tabella seguente sono riportati i valori ottenuti col ferrato d'argento:

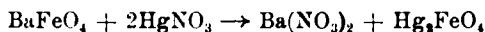
T°	Tempo in ore	Sostanze in navicella	Aumento tubi
20°	—	1.0016	—
25°	4	1.0014	—
30°	2	0.9874	0.0012
31°	54	0.9302	—
31°	18	0.9296	—

La perdita di peso rappresenta il 7,18 % da cui occorre detrarre la piccola quantità d'acqua igroscopica fissata dai tubi a cloruro di calcio e corrisponde appunto con buona approssimazione all'ossigeno attivo contenuto nella sostanza in esame. Ammettendo che la decomposizione avvenga secondo la reazione;

$$4Ag_2FeO_4 \rightarrow 4Ag_2O + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$

resta in navicella un residuo formato da una miscela di ossidi di argento e di ferro. Per verificare se si trattava effettivamente di una miscela, oppure se era presente un composto definito, ho continuato il

riscaldamento per controllare se la temperatura di decomposizione dell'ossido d'argento restava costante. Infatti se si fosse trattato di un composto definito si sarebbe avuta una temperatura diversa. In questo caso ho sostituito al termometro, una coppia argento - costantana e un galvanometro su cui era possibile leggere le temperature coll'approssimazione di 1°. Ho potuto così constatare che la suddetta temperatura era a 215° con pochi gradi di differenza da quella del composto Ag_2O e quindi non esiste alcun composto definito. Noto incidentalmente come la decomposizione avvenga in modo continuo tra l'ossido d'argento e l'argento, in accordo a quanto è stato recentemente provato da altri sperimentatori [17].

Ferrato di mercurio (mercuroso). — Ho tentata la preparazione di questo prodotto mediante la reazione di doppio scambio tra una soluzione di ferrato potassico e una di nitrato mercuroso, ma probabilmente per le stesse ragioni addotte nel caso dell'argento il risultato fu negativo. Mi sono servito allora del secondo metodo di preparazione:

$$BaFeO_4 + 2HgNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + Hg_2FeO_4$$

usando le quantità stechiometriche. Avviene prontamente una reazione e si forma una polvere nera che si deposita rapidamente al fondo. Separata per filtrazione dopo 4 ore, lavata e seccata a peso costante alla temperatura ordinaria su acido solforico, si ha un prodotto che dà appena le reazioni caratteristiche dei ferrati.

Evidentemente si ha una decomposizione rapidissima; nell'impossibilità di avere la sostanza secca, ho dovuto limitare l'analisi a stabilire dei rapporti tra i vari elementi presenti. Si preleva una porzione di sostanza ancora umida e non pesata e sullo stesso campione si dosa prima l'ossigeno attivo e poi ferro e mercurio, i risultati furono i seguenti:

	I	II	III
Mercurio . . .	0.2480	0.2002	0.1806
Ferro	0.0451	0.0418	0.0254
Ossigeno attivo .	0.0215	0.0209	0.0136
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ferro}}$ . . .	5.5	4.8	7.09
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno attivo}}$	11.5	9.6	13.2

(17) *Levi G. R.*, Questa Gazzetta; *Mazzetti*, Rend. Accad. Lincei, 33, 46 (1914).

che sono assai discordanti tra di loro. Ammettendo per il ferrato mercuroso la formola Hg_2FeO_4 si hanno i rapporti:

$$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ferro}} = 7{,}19 \text{ e } \frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno attivo}} = 16{,}7:$$

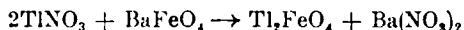
come si vede siamo assai discosti anche da tali valori.

E' opinione dello scrivente che, siccome la quantità di ossigeno attivo riscontrata in questa sostanza è assai superiore a quella che compete al ferrato mercuroso, si tratti d'una miscela varia di ferrato mercuroso e mercurico. Infatti, ammettendo per quest'ultimo la formula $HgFeO_4$, si hanno i seguenti rapporti:

$$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ferro}} = 3{,}59; \frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno attivo}} = 8{,}36$$

e comparandoli a quelli detti prima si vede come quelli indichino una composizione intermedia tra il sale mercuroso e il mercurico. Ho tentato l'operazione fuori del contatto dell'aria, ma i risultati furono i medesimi, così pure prolungando anche molto l'operazione non sono mai arrivato ai rapporti caratteristici del ferrato mercurico.

Ferrato di tallio (talloso). — Facendo reagire una soluzione di nitrato di tallio al 2,5 % con la quantità stechiometrica di ferrato di bario secondo l'equazione:

$$2TlNO_3 + BaFeO_4 \rightarrow Tl_2FeO_4 + Ba(NO_3)_2$$

si ottiene una sostanza polverulenta bruna che filtrata e seccata su acido solforico nel vuoto dà appena le reazioni dei perossidi. Lo stesso avviene operando a pressione ordinaria. Ho eseguita allora l'analisi sulla sostanza umida nel modo detto sopra, coi seguenti risultati:

	I	II
Tallio.	0,1254	0,1027
Ossigeno attivo . . .	0,0162	0,0128
$\frac{\text{Tallio}}{\text{Ossigeno attivo}}$ . .	7,84	8,02

il tallio fu dosato come cloruro, l'ossigeno attivo col metodo solito. Tali

rapporti indicano come non esista alcun composto definito: il rapporto $\frac{\text{tallio}}{\text{oss. att.}}$ sarebbe per il ferrato talloso = 17,04; e per il tallico = 5,77. E' probabile che si formi una miscela intermedia dei due composti. Anche variando le condizioni d'operazione e lavorando fuori contatto dell'aria, non si ottennero migliori risultati. Il prodotto, seccato su acido solforico; ha dato all'analisi la composizione seguente:

Tl_2O_3	67,83 %
Fe_2O_3	16,16
H_2O	12,56
Oss. attivo	0,44

Ferrati di metalli bivalenti.

E' la classe più numerosa: è risultato che vi si trovano i composti più stabili tra quelli preparati.

Ferrato di bario. — Venne preparato, come si accennò prima, per doppia decomposizione e cioè precipitandolo da una soluzione di nitrato di bario per aggiunta di ferrato potassico. Il precipitato lavato, filtrato alla pompa e posto in essiccatore a vuoto su acido solforico venne portato a peso costante; si sottopose allora ad analisi sciogliendone un campione in acido cloridrico, precipitando il ferro con ammoniaca e pesando quindi il sesquiossido e sul filtrato si effettuò la determinazione del bario come solfato. In altra porzione si praticò il dosamento dell'ossigeno attivo nel modo sopra detto:

	I	II	III	Calc. per $BaFeO_4.H_2O$
Bario	50.42	50.38	50.46	49.90
Ferro	20.14	20.16	20.11	20.19
Ossigeno attivo . .	8,76	8,75	8.73	8.82
» totale . .	23.36	23.30	23.23	23.48
Acqua (per diff.) .	6.08	6.26	6.20	6.47

Risulta quindi come il prodotto preparato risponda alla formula $BaFeO_4.H_2O$ in perfetto accordo con gli autori che hanno esaminato questo composto. Si presenta sotto forma di una polvere rossa, di notevole peso specifico, insolubile in acqua. Per controllarne e seguirne la

decomposizione e verificare se l'acqua veniva ceduta a temperatura diversa da quella a cui si svolge l'ossigeno attivo, mi sono servito del dispositivo descritto per il ferrato d'argento. In questo caso ha un'importanza anche maggiore la presenza di anidride carbonica nell'aria, poichè si forma con tutta facilità del carbonato di bario che non si decompone che ad alta temperatura. Per accertarmi che non vi fosse assolutamente presente dell'anidride carbonica ho disposto dopo gli apparecchi di assorbimento un tubo a bolle pieno di acqua di baride che ne avrebbe segnalata l'eventuale presenza. Nella tabella seguente sono riportati i risultati ottenuti col suddetto sale:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
50°	4	2.0000	—	—
70°	3	2.0002	—	—
100°	4	2.0002	—	—
105°	6	1.9988	0.0012	0.0010
105°	4	1.9988	—	—
108°	5	1.9646	0.0342	0.0348
108°	26	1.8770	0.0876	0.0878
108°	4	1.8772	—	—
116°	3	1.8772	—	—
123°	8	1.8046	0.0726	—
123°	5	1.7714	0.0332	—
123°	5	1.7586	0.0128	—
123°	3	1.7584	—	—
130°	3	1.7588	—	—
144°	6	1.7226	0.0362	—
144°	5	1.7006	0.0220	—
144°	3	1.7004	—	—
160°	3	1.7002	—	—
200°	2	1.7004	—	—

Da questi noi possiamo ricavare come si abbiano due ordini diversi di decomposizioni; a 108° il ferrato di bario perde l'acqua che contiene; la perdita in peso rappresenta il 6,09 % in perfetta concordanza coll'aumento dei tubi a cloruro di calcio, nonchè con la quantità d'acqua trovata per altra via. La piccola perdita di gr. 0,0012 avvenuta a 105° è con tutta probabilità dovuta ad umidità. Alla temperatura di 123° si è notata una diminuzione in peso di gr. 0,1186, corrispondente al 5,83 %, senza alcun aumento nei tubi tarati il che prova trattarsi solo di ossigeno. Proseguendo il riscaldamento si ha un campo di stabilità termica tra 123° e 144° ove ha luogo una seconda perdita del 2,91 %. Il colore della sostanza che dapprima è rosso, diventa più chiaro dopo ceduta l'acqua, grigio-verde dopo 123° e infine bruno

chiaro. Sommando le due distinte perdite d'ossigeno si ha 8,74 % che corrisponde al tenore in ossigeno attivo ottenuto coll'analisi diretta. In corrispondenza alla prima perdita d'ossigeno noi ci troviamo di fronte ad una sostanza che ha la formula bruta $BaFeO_3$ e per una successiva scomposizione, ad un miscuglio di $BaO + Fe_2O_3$. Non è possibile asserire che si tratti di un composto avente la formula $BaFeO_3$ poichè il campo di stabilità è piccolo ed occorrerebbero delle misure supplementari: ad ogni modo è mio intendimento indagare ulteriormente in proposito. Per intanto possiamo ammettere che il ferrato di bario sussiste allo stato anidro. Il residuo rimasto in navicella, costituito come si disse da ossido di bario e sequiossido di ferro, fu analizzato coi seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato
Ossido Bario BaO	47.90	48.00
» Ferro Fe_2O_3	51.88	52.00

Come già si è detto, ed è d'altronde acquisito con certezza, il ferrato di bario si conserva inalterato, fuori del contatto dell'anidride carbonica, sia alla pressione ordinaria che nel vuoto.

Ferrato di stronzio. — Venne preparato in modo perfettamente analogo al precedente: è costituito da una polvere di color rosso più chiaro che il ferrato di bario: il prodotto fu mantenuto fino a peso costante in essicatore a vuoto su acido solforico e analizzato diede i seguenti risultati:

	I	II	Calc. per $SrFeO_4.2H_2O$
Stronzio	35.82	35.86	35.98
Ferro	23.18	23.22	22.92
Ossigeno attivo . .	9.70	9.74	9.87
» totale . .	25.85	25.90	26.28
Acqua (per diff.). .	15.15	15.02	14.82

Lo stronzio fu dosato come solfato e gli altri elementi come nel caso precedente. Da questi numeri appare come si possa assegnare al composto preparato la formula $SrFeO_4.2H_2O$. Mantenuto nel vuoto non si altera sensibilmente anche per lungo tempo: gr. 2.4878 dopo tre mesi a circa 16° avevano perduto gr. 0.0076.

La decomposizione termica ha fornito i seguenti valori:

T°	Tempo in ore	Peso sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
25°	5	2.0000	—	—
35°	6	1.9978	0.0022	0.0020
52°	5	1.8264	0.1714	0.1720
52°	13	1.6998	0.1266	0.1268
52°	11	1.7000	—	—
68°	5	1 6346	0.0654	—
68°	16	1.5062	0.1284	—
68°	11	1.5064	—	—
85°	10	1.5062	—	—
150°	3	1.5066	—	—

da cui risulta che a 52° viene ceduta l'acqua rappresentante il 15,01 % mentre la decomposizione propriamente detta si effettua a 68° e prosegue fino alla eliminazione completa di tutto l'ossigeno attivo.

Anche in questo caso dunque sussiste il composto anidro, ma la decomposizione vera prosegue ad una stessa temperatura (68°) in modo continuo senza passare per stadii intermedii come nel caso del bario. I valori ottenuti confermano i risultati avuti prima dall'analisi. Il colore del ferrato di stronzio, quando viene ceduta l'acqua, passa al grigiastro quindi, per la successiva scomposizione, al bruno. Non si è riscontrata una vera solubilità sensibile di questo sale in acqna, ma solo una rapida alterazione ([18]).

Ferrato di calcio. — Si prepara nel modo e con le cautele descritte per i due precedenti: si presenta sotto forma di una polvere di color arancione che si filtra e si lava meno bene dell'analogo composto di bario. Fu seccato nel vuoto fino a peso costante e se ne eseguì l'analisi dosando ferro e ossigeno come già descritto e il calcio come ossalato ed ossido:

	I	II	Calc. per $CaFeO_4.2H_2O$
Calcio	20.61	20.63	20.40
Ferro	28.30	28.56	28.57
Ossigeno attivo . .	11.90	11.86	12.24
» totale . .	31.75	31.65	32.65
Acqua (per diff.). .	19.34	19.16	18.38

da questi dati risulta come si tratti del composto rispondente alla formula $CaFeO_4.2H_2O$. Mantenuto nel vuoto su acido solforico ad una

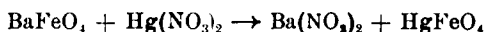
([18]) *Eidmann* e *Moëser*, *l. c.*

temperatura di circa 18°-20° si altera lentissimamente: gr. 0.9896 dopo tre mesi avevano perduto gr. 0.0168. La decomposizione termica fornì i seguenti valori:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20°	5	1.0000	—	—
30°	3	1.0002	—	—
44°	5	0.9782	0.0220	0.0202
44°	8	0.8876	0.0906	0.0647
44°	6	0.8254	0.0622	0.0408
44°	18	0.7144	0.1110	0.0685
44°	7	0.6886	0.0258	—
44°	10	0.6888	—	—
70°	6	0.6884	—	—
150°	3	0.6884	—	—

Le percentuali di acqua e ossigeno cedute sono in perfetto accordo con i dati analitici riportati prima. È da notare come a circa 44° inizi la decomposizione completa: il prodotto cede contemporaneamente ossigeno attivo e acqua; come si vede dalla tabella l'aumento dei tubi di assorbimento è inferiore alla perdita di peso della sostanza che rappresenta la somma dei due. Non si ha più come nei casi precedenti l'esistenza del composto anidro, ma mentre si elimina l'acqua avviene la decomposizione vera che prosegue in modo continuo. E' leggermente solubile in acqua a cui imparte una colorazione di color rosso viola abbastanza intenso ([19]),

Ferrato mercurico. — Per le ragioni già enunciate a proposito del ferrato mercuroso non fu possibile la preparazione col metodo usato per i composti alcalino-terrosi. Ho quindi adottato il procedimento impiegato per il sale d'argento: ferrato di bario e nitrato mercurico in soluzione al 2 °/₀ furono posti a reagire in acqua secondo le proporzioni stechiometriche date dalla reazione:

$$BaFeO_4 + Hg(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + HgFeO_4$$

Dopo circa tre ore il colore rosso del ferrato baritico è sparito e si ottiene una polvere nera. Filtrata, lavata e seccata nel vuoto, si ha un prodotto che dà appena la reazione dei perossidi; risultati simili ho avuto seccando su acido solforico a pressione normale. Dàta l'im-

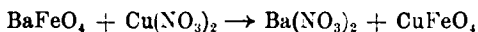
([19]) *Tarugi*, questa Gazzetta, 34, 267 (1904).

possibilità di ottenere il sale secco ho dovuto limitarmi a determinare dei rapporti, come già per il composto mercuroso. Collo stesso procedimento ho avuto:

	I	II	III	Calcolato
Mercurio. . .	0.2640	0.2230	0.1682	—
Ferro. . . .	0.0596	0.0444	0.0304	—
Ossigeno attivo	0.0270	0.0220	0.0143	—
Mercurio / Ferro . .	4.4	4.9	5.6	3.59
Mercurio / Ossigeno attivo	9.8	10.2	11.7	8.36

numeri eccessivamente discordi per poterne dedurre che si formi un composto definito. Possiamo ammettere, siccome la quantità d'ossigeno attivo è notevolmente più piccola del valore teorico, che si formi effettivamente il ferrato mercurico che tosto si decompone dando origine a dei composti complessi oppure, più probabilmente, a delle miscele varie di ossidi.

Ho provato a mantenere una temperatura più bassa durante la reazione e le successive operazioni: il recipiente contenente le sostanze in parola veniva immerso nell'acqua e ghiaccio e si aveva così una temperatura vicina allo zero. Nemmeno con tale artifizio ho potuto avere dei risultati più conclusivi poichè i rapporti ottenuti non differiscono molto da quelli detti prima. E' da notarsi come a tale tempera tura, la reazione tra ferrato di bario e nitrato mercurico diventi lentissima e mentre prima bastavano tre ore, in questo caso ne occorrevano circa 28.

Ferrato di rame. — Fu preparato nel modo già descritto secondo la reazione:

$$BaFeO_4 + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + CuFeO_4$$

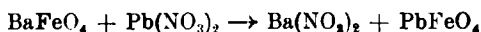
usando le quantità stechiometriche delle due sostanze come prodotto finale si ha una polvere di color verde scuro. Filtrata lavata e seccata su acido solforico a pressione ordinaria, si sottopose ad analisi: il rame fu dosato elettroliticamente e ferro e ossigeno coi metodi già descritti:

	I	II	Calc. per $CuFeO_4 . H_2O$
Rame	32.72	32.31	31.57
Ferro	29.22	28.65	27.70
Ossigeno attivo.	10.50	10.78	11.91
» totale .	28.02	28.76	31.77
Acqua (per diff.)	10.04	10.28	8.96

questi risultati ci mostrano come alla sostanza preparata nel modo suddetto possa competere con discreta approssimazione la formola $CuFeO_4.H_2O$. Il prodotto conservato in essiccatore su acido solforico nel vuoto si altera abbastanza rapidamente: gr. 1.0000 dopo 62 ore avevano perduto gr. 0.08792 e, dopo 240, gr. 0.2042; numero che corrisponde abbastanza bene alla somma dell'acqua e dell'ossigeno attivo. Dato che a pressione ordinaria il composto si mostra stabile, ne ho provata col solito sistema la decomposizione termica:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20°	3	1.0000	—	—
25°	2	1.0004	—	—
35°	3	1.0002	—	—
50°	6	0.9374	0.0628	0.0008
50°	5	0.8986	0.0388	0 0036
50°	6	0.8374	0.0612	0.0608
50°	18	0.7966	0.0408	0.0406
75°	12	0.7968	—	—
150°	10	0.7964	—	—

questi numeri ci mostrano come a circa 50° inizi la decomposizione, però si ha prima una perdita di ossigeno e l'acqua viene ceduta solo in un solo in un secondo tempo. Anche in questo caso non vi è alcuna separazione tra la disidratazione e la scomposizione propriamente detta.

Ferrato di piombo. — Venne preparato nel modo suddetto secondo la reazione:

$$BaFeO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + PbFeO_4$$

usando le quantità stechiometriche delle due sostanze. Come prodotto finale si ha una polvere di color rosso chiaro tendente al nocciola. Filtrata, lavata e seccata su acido solforico a pressione ordinaria si sottopose ad analisi: il piombo fu dosato col metodo elettrolitico trasformandolo in biossido in soluzione nitrica, ferro e ossigeno come già descritto:

	I	II	Calc. per $PbFeO_4$
Piombo . . .	61.16	60.80	63.03
Ferro	18.08	19.16	17.07
Ossigeno attivo	8.00	7.90	7.46
» totale	21.33	21.07	19.90

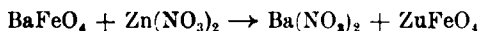
questi risultati ci mostrano come alla sostanza preparata nel modo suddetto possa competere la fermula $PbFeO_4$ con discreta approssimazione. E' da notare come si abbiano dei tenori in piombo assai bassi mentre l'ossigeno attivo è troppo alto: cosa strana, data la decomponibilità grande dei ferrati. Si potrebbe ammettere che si trovi presente parte del piombo non come ossido, ma come perossido.

Il prodotto mantenuto in essiccatore a vuoto sull'acido solforico si altera con grande lentezza: gr. 0.8976 dopo 15 giorni avevano perduto gr. 0.0188. A pressione inalterata non si decompone sensibilmente. Nella seguente tabella sono raccolti i dati avuti col riscaldamento:

T⁰	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20⁰	5	1.0000	—	—
30⁰	3	0 9978	0.0022	0.0020
30⁰	6	0.9980	—	—
40⁰	5	0.9622	0.0358	—
40⁰	18	0.9296	0.0346	—
40⁰	38	0.9298	—	—
70⁰	12	0.9296	—	—
100⁰	5	0.9294	—	—

Da questi noi ricaviamo come la decomposizione abbia inizio verso i 40⁰: la perdita in peso è inferiore all'ossigeno attivo; questo fatto confermerebbe la presenza di ossidi superiori del piombo. La piccola percentuale d'acqua si deve ritenere come igroscopica.

Ferrato di zinco. — Preparato nel modo descritto secondo la reazione:

$$BaFeO_4 + Zn(NO_3)_2 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + ZnFeO_4$$

Si presenta sotto forma di una polvere rosa leggermente solubile in acqua a cui imparte una colorazione rosea. Seccato sull'acido solforico a pressione ordinaria fino a peso costante, venne analizzato dosando lo zinco come ossido:

	I	II	Calc. per $ZnFeO_4$
Zinco	36.60	34.10	35.25
Ferro	30.88	33.24	30.18
Ossigeno attivo.	11.51	11.80	13.02
» totale.	30.82	31.51	34.57

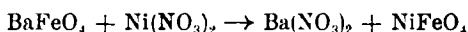
Da tali dati risulta come si possa assegnare la formula $ZnFeO_4$.

Il prodotto mantenuto nel vuoto su acido solforico si decompone abbastanza rapidamente: gr. 0.9886 dopo 60 ore avevano perduto gr. 0.0386, dopo 280 ore gr. 0.1184. Ecco i risultati della decomposizione termica:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20°	3	1.0000	—	—
30°	4	0.9970	0.0030	0.0026
30°	11	0.8838	0.1132	—
30°	10	0.8840	—	—
50°	5	0.8842	—	—
70°	3	0.8840	—	—

A 30° si ha già una scomposizione notevole; le piccole quantità d'acqua sono da ritenersi come umidità.

Ferrato di nichelio. — Preparato secondo l'equazione:

$$BaFeO_4 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + NiFeO_4$$

usando le quantità stechiometriche delle due sostanze, si presenta sotto forma di una polvere di color grigio verdastro. Seccata fino a peso costante alla pressione ordinaria sull'acido solforico, ha dato all'analisi i risultati seguenti:

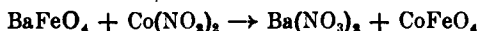
	I	II	Calc. per $NiFeO_4$
Nichelio . . .	33.13	33.22	32.86
Ferro	30.86	30.73	31.29
Ossigeno attivo .	12.90	12.85	13.48
» totale .	34.40	34.71	35.80

che come si vede sono in sufficiente accordo con la formula $NiFeO_4$. Mantenendo il prodotto nel vuoto sull'acido solforico alla temperatura di circa 20° si ha una decomposizione assai sensibile: gr. 2.0048 dopo 60 ore avevano ceduto gr. 0.0388 e dopo 240 ore gr. 0.2388 corrispondenti all'incirca all'ossigeno attivo. Ecco i risultati della decomposizione termica:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20°	5	1.0000	—	—
30°	3	0.9812	0.0188	0.0012
30°	7	0.9348	0.0464	0.0048
30°	18	0.8602	0.0746	0.0032
30°	5	0.8604	—	—
50°	5	0.8606	—	—
50°	5	0.8606	—	—
75°	5	0.8604	—	—

da cui risulta come a 30° inizi la decomposizione con sensibile velocità: le piccole quantità d'acqua fissate dai tubi di assorbimento sono da ritenersi dovute solamente ad umidità.

Ferrato di cobalto. — Preparato secondo l'equazione:

$$BaFeO_4 + Co(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + CoFeO_4$$

impiegando le quantità stechiometriche delle sostanze; si presenta come una polvere di color rosso-violaceo. Seccata sull'acido solforico a pressione ordinaria fino a peso costante, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

	I	II	Calc. per $CoFeO_4$
Cobalto . . .	31.86	—	32.92
Ferro	32.93	32.65	31.32
Ossigeno attivo.	12.80	12.60	13.41
» totale.	34.65	33.60	35.76

sufficientemente in accordo con la formula $CoFeO_4$. Ecco i dati della decomposizione termica:

T°	Tempo in ore	Peso della sostanza	Perdita di peso	Aumento tubi
20°	5	1.0000	—	—
25°	5	0.9782	0.0218	0.0008
25°	18	0.8672	0.1110	0.0036
25°	6	0.8674	—	—
40°	5	0.8672	—	—

da cui risulta come gia a 25° il ferrato di cobalto si decomponga. Nel vuoto, su acido solforico gr. 1.0000 dopo 85 ore avevano perduto gr. 0.1164.

Ferrato di magnesio. — Venne tentata la preparazione secondo la reazione:

$$BaFeO_4 + Mg(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + MgFeO_4$$

ma le sostanze non hanno affatto reagito anche dopo 6 giorni di permanenza a contatto. Il residuo risultò formato dal ferrato di bario inalterato. Non si ebbero migliori risultati operando per precipitazione di una soluzione di ferrato potassico aggiunta ad una di nitrato di magnesio.

Ferrato di manganese. — Si posero a reagire le sostanze nelle proporzioni stechiometriche indicate dalla reazione:

$$BaFeO_4 + Mn(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + MnFeO_4$$

dopo alcune ore resta un residuo di colore bruno-nero: seccato su acido solforico a pressione ordinaria si otteneva un composto che aveva la seguente composizione:

	I	II	Calc. per $MnFeO_4$
Manganese . .	39.20	42.85	31.45
Ferro	40.16	35.16	32.00
Ossigeno attivo.	5.98	7.28	13.68
» totale .	—	—	36.55

cioè dei numeri troppo discordi per poter trarne qualsiasi conclusione dato anche che è quasi impossibile verificare lo stato d'ossidazione in cui si trova il manganese. Temendo che il composto si decomponesse all'atto di seccarlo ho voluto provare a controllarne la composizione quando era umido. Una porzione non pesata veniva prelevata dal residuo e su di essa si dosava l'ossigeno attivo: sulla stessa porzione si procedeva poi alla determinazione del manganese col metodo volumetrico al persolfato d'ammonio. Ecco i risultati ottenuti:

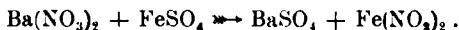
	I	II	III	Calcolato
Manganese . .	0.0848	0.0642	0.0988	—
Ossigeno attivo	0.0153	0.0142	0.0161	—
$\frac{\text{Manganese}}{\text{Ossigeno attivo}}$	5.54	4.52	6.14	2.29

numeri anche questi eccessivamente discordanti fra di loro e col valore teorico. Con tutta probabilità avvengono delle reazioni secondarie che, mentre provocano la distruzione del ferrato permettono il formarsi di perossidi di manganese.

Ferrato ferroso. — Per preparare il ferrato ferroso secondo la reazione generale:

$$BaFeO_4 + Fe(NO_3)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + Fe(FeO_4)$$

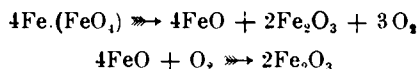
occorre lavorare completamente fuori del contatto dell'aria per evitare qualunque ossidazione. Il nitrato ferroso si prepara mediante la seguente reazione:

$$Ba(NO_3)_2 + FeSO_4 \rightarrow BaSO_4 + Fe(NO_3)_2 .$$

Vennero fatte le soluzioni delle quantità stechiometriche di nitrato di bario e solfato ferroso in acqua distillata, bollita a lungo in precedenza, entro due palloncini chiusi con un tappo a due fori in cui con un solito sistema di tubi si era stabilita un'atmosfera di azoto. Non si è impiegata l'anidride carbonica per essere certi di non avere decomposizioni anche parziali dei ferrati. A soluzione compiuta, mediante pressione d'azoto si è travasato il nitrato di bario nel solfato ferroso, sempre fuori del contatto dell'aria. Quando il solfato di bario fu perfettamente depositato, sempre collo stesso sistema, si prelevò una parte aliquota del liquido soprastante e si travasò in un palloncino più grande munito di imbuto a rubinetto. Conoscendo i pesi dei palloncini e delle soluzioni e il titolo di queste fu facile calcolare la quantità di nitrato ferroso effettivamente presente. In base a questa si aggiunse il ferrato di bario spappolandolo con acqua e introducendolo mediante l'imbuto a rubinetto. Se il ferrato di bario non è molto suddiviso non si ha reazione sensibile, così pure non si hanno risultati positivi impiegando quantità notevoli di sostanza. Il palloncino in cui avveniva la reazione veniva mantenuto nel ghiaccio. Dopo circa sei ore il colore rosso vivo del ferrato di bario si era cambiato in rosso mattone uniforme. La sostanza venne separata per filtrazione rapida alla pompa, lavata con poca acqua freddissimn e poichè, lasciando a sè il precipitato, si notava una decomposizione rapida accompagnata di sviluppo d'ossigeno e cambiamento di colore che diventava bruno, ho proceduto non all'analisi completa, ma alla determinazione del rapporto tra ferro e ossigeno attivo. Una porzione non pesata veniva sottoposta alle operazioni già

dette per dosare l'ossigeno attivo e poi sulla stessa sostanza si determinava il ferro pesandolo come sesquiossido. Ecco i risultati ottenuti:

	I	II	III
Ferro	0.1072	0.0648	0.1164
Ossigeno attivo .	0.0142	0.00916	0.0161

Calcolando in base a questi dati quanto ossigeno totale corrisponda si può avere una idea della composizione del prodotto. Per tale calcolo occorre tener presente come si dovrebbe decomporre il presunto ferrato ferroso: in un primo tempo si avrebbe:

$$4Fe.(FeO_4) \rightarrow 4FeO + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$
$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

da cui risulta come l'ossigeno attivo sia la quarta parte dell'ossigeno totale: si avrebbe quindi:

	I	II	III	Calc. per $Fe(FeO_4)$
Ferro	0.1072	0.0648	0.1164	—
Ossigeno attivo .	0.0142	0.00916	0.0171	—
» totale .	0.0568	0.0366	0.0644	—
(in equiv.) $\left\{\frac{\text{Oss. tot.}}{\text{Ferro}}\right\}$ . .	1.81	1.96	1.92	2,0

il rapporto tra ossigeno totale e ferro calcolato in equivalenti, mette in evidenza come si tratti, con buona approssimazione di una sostanza di composizione corrispondente alla formula bruta FeO_2 che può scriversi anche $Fe(FeO_4)$. Per avere un controllo diretto di questo fenomeno, poichè è evidente che calcolando nel modo suddetto l'ossigeno totale vi potrebbe essere un errore sostanziale, ho eseguita la seguente esperienza: ottenuto il precipitato allo stato uniformemente umido se ne pesava con *gran rapidità* un campione e lo si introduceva in una navicella di porcellana che veniva collocata entro il forno tubolare, descritto prima a proposito delle determinazioni della decomponibilità termica degli altri ferrati e si riscaldava in corrente di gas inerte. Ripesando la navicella si aveva la perdita di peso dovuta alla somma dell'acqua e dell'ossigeno attivo: l'aumento del peso dei tubi a cloruro di calcio ci dava invece l'acqua presente nel campione. Si aveva così il mezzo

di calcolare allo stato secco un'altra porzione su cui si dosava l'ossigeno attivo. Un'esperienza così condotta mi diede i seguenti risultati:

A) Sost. pesata gr. 1.2870; Acqua gr. 0.4876 = 37.88 %

B) » » » 0.5404; gr. 0.3346 sost. secca

Ossigeno attivo gr. 0.0274; Ferro gr. 0.2236

Ossigeno totale = (peso sost. - Ferro) = 0,3346 - 0.2236) = 0.1110

» » = Ossigeno attivo $\times$ 4 = 0.0274 $\times$ 4 = 0.1096

Rapporto $\frac{\text{Ossigeno}}{\text{Ferro}}$ (equiv.) = 1.75.

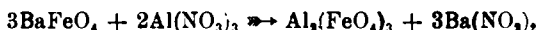
Il rapporto tra ossigeno totale e ferro espresso in quantità equivalente è minore che nel caso citato prima, ma però sempre abbastanza vicino a 2. E' naturale che in questa esperienza si abbia minor quantità d'ossigeno attivo, date le varie manipolazioni a cui si dovette assoggettare il campione che, come si è già detto, si altera molto rapidamente. Da tutte queste esperienze si può concludere che il prodotto preparato, per la sua composizione, corrisponda abbastanza bene al ferrato ferroso $Fe(FeO_4)$ ovvero più semplicemente, e volendo mettere in evidenza il rapporto ferro: ossigeno, FeO_2.

Vediamo ora come si possa identificare questo prodotto: Pellini e Meneghini (l. c.) hanno preparato per ossidazione diretta dell'idrossido ferroso un composto che corrisponde abbastanza bene alla formula FeO_2; non presenta più la consistenza gelatinosa degli idrossidi di ferro ed ha l'aspetto di una polvere di colore rosso più vivace. Anche nel caso presente si ha una sostanza che è perfettamente simile a quella come caratteristiche esteriori e come composizione. Non è possibile poter stabilire in modo assoluto se si tratti del ferrato ferroso o di un vero perossido di ferro. A favore della seconda ipotesi starebbe il fatto che per esservi l'esistenza di un ferrato ferroso, dovrebbe trovarsi del l'ossido ferroso, facilissimamente ossidabile; accanto ad anidride ferrica, molto ossidante: $Fe(FeO_4) = FeO.FeO_3$. Però questo non sarebbe ancora una condizione di inesistenza, perchè la piccolissima stabilità del suddetto composto starebbe a provare come possa sussistere solo in condizioni tali che la velocità di reazione tra ossido ferroso e ossigeno dell'anidride sia praticamente nulla. Ciò spiegherebbe perchè Pellini e Meneghini, che operavano a temperatura molto bassa, abbiano potuto osservare bene le proprietà del composto, e perchè nel caso presente si sia dovuto lavorare vicino allo 0^0. L'argomento più forte per sostenere la tesi dell'esistenza del ferrato ferroso è il modo di preparazione che è il metodo generale per tutti i ferrati e che permette di ottenerlo in condizioni più facili. Invero per ossidazione diretta si riesce ad avere detto composto solo a temperature molto basse; mentre coi ferrati si opera a temperatura superiore.

Circa la vera composizione della sostanza suddetta non si può evidentemente dire nulla di preciso: non è stato infatti possibile ottenerla seccata in determinate condizioni, può darsi benissimo che si tratti di un composto contenente acqua che potrebbe essere anche di costituzione. Sto lavorando in questo senso: cercare cioè le migliori condizioni d'esperienza per poter preparare il ferrato ferroso in quantità più cospicua, il che è molto difficile, e per trovare le migliori condizioni sperimentali per essiccarlo convenientemente; ritengo sarà allora possibile chiarire questo punto così interessante, nonchè portare un contributo al problema della costituzione in modo da appurare se si tratti di un perossido di ferro, oppure se esista veramente un ferrato ferroso.

Ferrati di metalli trivalenti.

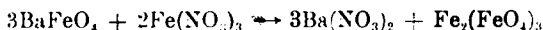
Ferrato d'alluminio. — Facendo avvenire la reazione:

$$3BaFeO_4 + 2Al(NO_3)_3 \rightarrow Al_2(FeO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2$$

impiegando le quantità stechiometriche delle sostanze indicate, si ottiene dopo circa 5 ore una polvere di color rosa. Occorre lavorare a temperatura prossima allo zero per evitare decomposizioni. Seccato in essiccatore su acido solforico, sia nel vuoto, che alla pressione ordinaria, si ottiene una sostanza che non dà affatto le reazioni dei perossidi. Mi sono quindi dovuto limitare a stabilire dei rapporti tra i vari costituenti nel modo già descritto:

	I	II	Calcolato
Alluminio . . .	0.0868	0.0624	—
Ferro	0.3164	0.2262	—
Ossigeno attivo .	0.1080	0.0746	—
$\frac{\text{Alluminio}}{\text{Oss. attivo}}$ . .	0.80	0.83	0.75

Il rapporto alluminio: ossigeno attivo si può ritenere come sufficientemente appossimato avuto riguardo alla grande decomponibilità del prodotto: questo lasciato a sè alla temperatura ordinaria dopo poco tempo (10 minuti) cambia colore diventando bruno.

Ferrato di ferro (ferrico). — Ponendo a reagire, in quantità stechiometriche, le seguenti sostanze:

$$3BaFeO_4 + 2Fe(NO_3)_3 \rightarrow 3Ba(NO_3)_2 + Fe_2(FeO_4)_3$$

si ottiene dopo qualche ora e mantenendo il recipiente di reazione nel ghiaccio, un prodotto che non ha l'aspetto gelatinoso dell'idrossido ferrico, ma si presenta sotto forma di una polvere rossa di colore più cupo del ierrato ferroso. Anche in questo caso sono riusciti vani i tentativi fatti per ottênere il prodotto secco o almeno ad uno stato tale da permetterne l'analisi. Mi sono quindi forzatamente dovuto limitare ai soliti rapporti:

	I	II	III
Ferro	0.4272	0.3654	0.5460
Ossigeno attivo .	0.0998	0.0910	0.1300
» totale .	0.2660	0.2424	0.3480
(in equiv.) $\left\{\frac{\text{Ossigeno tot.}}{\text{Ferro}}\right\}$	2.18	2,29	2.21

che indicano come il rapporto in quantità equivalenti tra l'ossigeno totale e il ferro si avvicini al teorico. Infatti la formula del ferrato ferrico sarebbe $Fe_2(FeO_4)_3$ cioè Fe_5O_{12} come formula bruta: il rapporto $\frac{12}{5}$ è uguale a 2.4. Anche in questo caso l'ossigeno totale viene calcolato come per gli altri ferrati, cioè in funzione dell'ossigeno attivo: Volendo avere una conferma diretta del rapporto di combinazione tra ferro e ossigeno ho tentata una prova simile a quella effettuata per il ferrato ferroso. Portato il precipitato allo stato di uniforme umidità mediante rapida e forte aspirazione alla pompa ne ho pesato rapidamente una porzione ed introdottala nel fornello elettrico tubolare ho proceduto a dosare l'acqua, nello stesso tempo su altra porzione si dosava ossigeno attivo e ferro:

Peso sostanza gr. 1.2846; Acqua gr. 0.7424 = 57.80 %

» » » 1.2038 = gr. 0.5078 sos. secca

Ossigeno attivo gr. 0.0730; Ferro gr. 0.3138

» totale » 0.1938; $\frac{\text{Oss. totale}}{\text{Ferro}}$ (equiv.) = 2.10

Il rapporto è naturalmente inferiore a quelli avuti prima, ma questo si spiega benissimo, avuto riguardo alle manipolazioni a cui venne assoggettato. Per ottenere tali risultati come già per il prodotto ferroso, è stato necessario lavorare sempre a bassa temperatura; filtrare, lavare, ecc. mantenendo intorno al precipitato una miscela refrigerante.

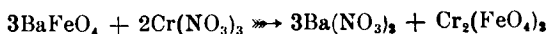
In questo caso non abbiamo da fare l'obbiezione che si era sollevata per il ferrato ferroso: qui non vi è presenza di sostanze che pos-

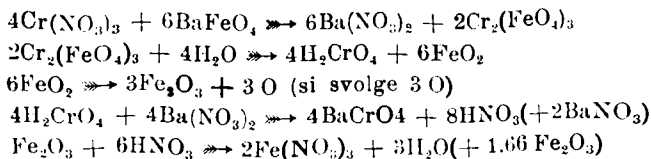
sano venire ulteriormente ossidate. Noi possiamo scrivere il presente composto:

$$Fe_5O_{12}\ ;\ Fe_2(FeO_4)\ ;\ Fe_2O_3 . 3FeO_3$$

volendone mettere in evidenza le varie proprietà e possiamo ritenere che abbia effettivamente la composizione e la costituzione corrispondente al ferrato ferrico. La grande decomponibilità rende difficile il vedere se ci si trovi in presenza del composto anidro e di un idrato: anche in questo caso mi riferisco a quanto già detto a proposito del ferrato ferroso.

Ferrato di cromo. — Poste le sostanze a reagire in quantità stechiometriche secondo:

$$3BaFeO_4 + 2Cr(NO_3)_3 \rightarrow 3Ba(NO_3)_2 + Cr_2(FeO_4)_3$$

non si ottiene un prodotto analogo ai casi precedenti, ma dopo qualche ora si ha un voluminoso precipitato giallastro, mentre il liquido perde il caratteristico colore verde e assume una tinta gialla. Esaminato il precipitato è risultato composto da cromato di bario e ossido di ferro, mentre il liquido contiene del nitrato di bario e del nitrato di ferro. Venne ripetuta l'esperienza a temperatura di 0° ed a 25°, ma i risultati furono identici: si potrebbe ammettere che in un primo tempo si formasse effettivamente il ferrato di cromo, composto labilissimo, il quale decomponendosi darebbe origine ad acido cromico e ferrato terroso (o perossido di ferro). L'acido cromico in presenza di nitrato di bario dà origine a cromato di bario e ad acido nitrico. Il ferrato ferroso si scompone a sua volta e mette in libertà ossigeno che si svolge, mentre l'idrossido di ferro in parte neutralizza l'acido nitrico, e in parte precipita col cromato di bario. Si potrebbe rappresentare questo ciclo di trasformazioni mediante il seguente sistema di equazioni:

$$4Cr(NO_3)_3 + 6BaFeO_4 \rightarrow 6Ba(NO_3)_2 + 2Cr_2(FeO_4)_3$$
$$2Cr_2(FeO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 4H_2CrO_4 + 6FeO_2$$
$$6FeO_2 \rightarrow 3Fe_2O_3 + 3\,O \quad \text{(si svolge 3 O)}$$
$$4H_2CrO_4 + 4Ba(NO_3)_2 \rightarrow 4BaCrO4 + 8HNO_3(+2BaNO_3)$$
$$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O(+ 1.66\ Fe_2O_3)$$

Constatata qualitativamente la presenza nel precipitato del sesquiossido di ferro e del bario nel liquido, nonchè lo svolgimento di gas durante la reazione, ho proceduto alla seguente esperienza:

Su una soluzione di nitrato di cromo a circa il 5 % ho eseguita la determinazione del cromo col metodo del persolfato d'ammonio onde fissarne esattamente il titolo. Entro una bevuta a pareti resistenti, munita di tubulatura laterale, ho posto una certa quantità di ferrato di bario finissimamente diviso e sospeso in 100 cc. di acqua, indi ho aggiunta la quantità stechiometrica corrispondente di nitrato di cromo in soluzione chiudendo subito la bevuta e fermando il tappo con una staffa di metallo. La bevuta era contenuta in un termostato mantenuto a + 12°; la tubulatura laterale veniva connessa ad un manometro a mercurio e quindi si lasciava reagire agitando continuamente.

Dopo pochi minuti si manifestò una sovrappressione interna, continuamente crescente e quando, dopo circa 4 ore, fu costante, si sospese l'esperienza. La pressione fu misurata; conoscendo il volume utile della bevuta si rese facile il calcolo della quantità di gas svolto. Aperta la bevuta si constatò che vi era presenza di ossigeno; il residuo fu filtrato per grogiolo di Gooch tarato a 105°, seccato e pesato, indi, sciolto in acido nitrico, si praticò il dosamento del cromo avendo così per differenza l'ossido di ferro. Nel liquido, portato a volume, fu determinato il bario come solfato e il ferro col metodo ponderale. Ecco i risultati ottenuti: i valori calcolati furono ricavati dalle equazioni scritte sopra:

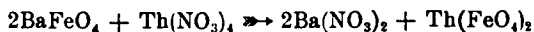
		Calcolato
Peso $BaFeO_4.H_2O$:	gr. 1.6504	
» $Cr(NO)_3$:	» 0.9522	
Pressione misurata = mm. Hg.	10.6 (cc. O_2 = 30.1)	cc. 33.6
Peso residuo ($BaCrO_4 + Fe_2O_3$)	gr. 1.5906	1.5330
» Fe_2O_3 nel residuo	» 0.2948	0.2652
Nitrato di bario nel liquido	» 0.5096	0.5224
» » ferro » »	» 0.6134	0.6528

Come si vede furono poste a reagire le due sostanze in quantità stechiometriche: esaminando i valori trovati per le singole sostanze risulta come l'accordo sia assai soddisfacente circa la quantità d'ossigeno svolta. Il volume di ossigeno è calcolato alle condizioni normali di temperatura a pressione: 0° e 760 mm. Il peso del resi[illegible] è alquanto superiore al teorico, cosa naturale data l'idrolisi della solu[illegible]ne ferrica; infatti la quantità di ossido di ferro ivi presente è più grande del valore calcolato. In corrispondenza a questo fatto si riscontra invece una quantità di nitrato di ferro inferiore nella soluzione. Un accordo maggiore esiste tra la la quantità calcolata di nitrato di bario e la quantità trovata nel liquido. Potremmo quindi dedurre che il ferrato

di bario reagisca col nitrato di cromo per dare ferrato di cromo che si decomporrebbe subito secondo gli schemi detti prima. Il complesso di tali reazioni è controllato abbastanza bene mediante l'esperienza descritta, *però non possiamo in modo assoluto* affermare che sia effettivamente tale il procedimento che avviene poichè si potrebbe benissimo arrivare a simili risultati senza passare per il ferrato di cromo, oppure mediante reazioni secondarie.

Ferrati di metalli tetravalenti.

Ferrato di bario. — Venne preparato questo composto per ottenere nn ferrato di un metallo tetravalente: metodo usato fu quello generale:

$$2BaFeO_4 + Th(NO_3)_4 \rightarrow 2Ba(NO_3)_2 + Th(FeO_4)_2$$

impiegando le sostanze in quantità stechiometriche si ottenne, lavorando alla temperatura di 0°, una polvere di color mattone chiaro. Tentando di essicarla si decompone tosto, mi sono quindi dovuto limitare a fissare dei rapporti tra i vari componenti:

	I	II	Calcolato
Torio	0.0902	0.1648	—
Ferro	0.0450	0.0870	—
Ossigeno attivo . . .	0.0180	0.0324	—
$\frac{\text{Torio}}{\text{Ossigeno attivo}}$ . . .	5.02	5.10	4.80
$\frac{\text{Torio}}{\text{Ferro}}$	2.00	1.91	2.07

per l'analisi si precipitò con ammoniaca in eccesso ferro e torio, raccolto, lavato e pesato il precipitato venne disgregato con bisolfato potassico e sulla soluzione si dosò il ferro col permanganato di potassio. Possiamo ritenere che si tratti effettivamente di una sostanza avente la composizione chimica corrispondente al ferrato di torio $Th(FeO_4)_2$.

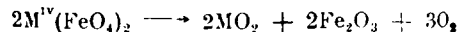
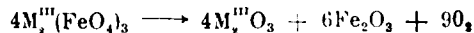
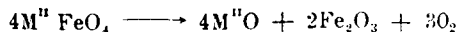
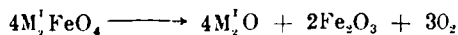
CONCLUSIONE.

1) Si è tentata la preparazione dei composti di potassio, tallio, argento, mercurio (mercuroso), bario, stronzio, calcio, mercurio (mercurico), rame (ramico), piombo, zinco, nichelio, cobalto, magnesio, manganese,

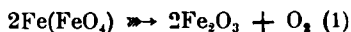
ferro (ferroso), alluminio, ferro (ferrico); cromo e torio. Di questi i composti di argento, bario, stronzio, calcio, rame, piombo, zinco, nichelio e cobalto si sono potuti ottenere essicati ed è stato possibile procedere all'analisi nonchè allo studio sistematico della decomposizione termica. Quelli di terro (ferroso e ferrico) alluminio e torio che non si possono seccare perchè instabilissimi vennero individuati mediante la determinazione dei rapporti di combinazione di alcuni componenti. Infine per il manganese, il tallio e il mercurio non si ottennero dei prodotti definiti e corrispondenti ai valori teorici e il magnesio non ha reagito in alcun modo.

2) Alcuni dei ferrati preparati contengono acqua che conservano anche quando vengono essicati fino a peso costante sull'acido solforico: i sali di bario, stronzio, calcio e rame. I primi due cedono quest'acqua ad una temperatura inferiore a quella di decomposizione, quelli di calcio e rame perdono l'acqua assieme all'ossigeno attivo. Possiamo quindi ammettere che i composti di bario e stronzio esistano allo stato anidro e allo stato di idrati, mentre quelli di calcio e rame non sussistono se non idrati. Per i casi in cui si potè solo determinare uno o più rapporti di combinazione, non è possibile concludere nulla in questo senso, poichè non avendo la sostanza secca, evidentemente tale quesito resta insolubile.

3) Circa la decomposizione dei ferrati si è notato che tutti si decompongono facilmente a varia temperatura. Nei casi di cui al paragrafo precedente si hanno due ordini di decomposizioni: perdita d'acqua e perdita d'ossigeno. Considerando la decomposizione propriamente detta, si è visto che avviene secondo i seguenti schemi in relazione alla valenza del metallo base:

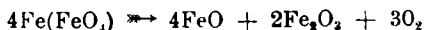
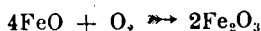
$$4M^{I}_{2}FeO_4 \longrightarrow 4M^{I}_{2}O + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$
$$4M^{II}FeO_4 \longrightarrow 4M^{II}O + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$
$$4M^{III}_{2}(FeO_4)_3 \longrightarrow 4M^{III}_{2}O_3 + 6Fe_2O_3 + 9O_2$$
$$2M^{IV}(FeO_4)_2 \longrightarrow 2MO_2 + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$

e indipendentemente dai vari casi, si osserva come la quantità di ossigeno attivo sia sempre costante: infatti costituisce i $^3/_8$ dell'ossigeno totale. In *qualunque caso* moltiplicando la percentuale dell'ossigeno totale per 0,375 si ottiene l'ossigeno attivo. Unica eccezione a questa regola è data dal ferrato ferroso. Come si è già visto, si ha dal suddetto composto, una quantità di ossigeno attivo minore che negli altri casi e che precisamente rappresenta $^1/_4$ del totale. Si può spiegare fa-

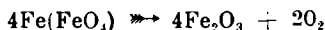
cilmente questo fatto considerando come avvenga la decomposizione del ferrato ferroso. La reazione finale sarebbe:

$$2Fe(FeO_4) \rightarrow 2Fe_2O_3 + O_2 \quad (1)$$

in cui si mette appunto in evidenza tale fatto. Ma in tutti gli altri casi, quando si decompone il ferrato si ottiene una miscela dei due ossidi. Si avrebbe quindi:

$$4Fe(FeO_4) \rightarrow 4FeO + 2Fe_2O_3 + 3O_2$$

e succesivamente:

$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

e sommando si ottiene:

$$4Fe(FeO_4) \rightarrow 4Fe_2O_3 + 2O_2$$

che divisa per due, rappresenta appunto la (1).

La temperatura a cui avviene la decomposizione termica dei vari ferrati è assai variabile: il sale di bario perde l'acqua a 108° e si decompone poi a 123°, a temperature inferiori si scindono i sali di stronzio e calcio e invece quelli di cobalto e nichelio a 30° sono già decomposti.

Tutti i composti di cui si è esaminata la decomposizione termica perdono l'ossigeno in modo continuo ad eccezione del ferrato di bario. Questo sale riscaldato a 123° cede ossigeno, ma la decomposizione si arresta quando si è raggiunta la composizione corrispondente alla formula $BaFeO_3$ e tale stato di cose permane nell'intervallo di temperatura tra 123° e 144°. Indi il resto dell'ossigeno attivo viene regolarmente ceduto. Non possiamo però affermare che si tratti veramente di un composto definito perchè l'ossigeno potrebbe benissimo essere unito all'ossido di bario invece che al ferro. Anche su questo punto proseguirò delle indagini.

4) In un primo tempo si era pensato a classificare le decomponibilità varie dei singoli prodotti, in funzione della valenza del metallo base, ma poi tale concetto dovette forzatamente essere abbandonato. Mentre vediamo che i composti dei metalli monovalenti sono molto instabili, quelli dei bivalenti si comportano irregolarmente. I ferrati di bario, calcio e stronzio sono assai stabili poichè iniziano la decomposizione rispettivamente a 123°, 44° e 68° quelli di cobalto e nichelio sono instabilissimi. Non contiamo quello di ferro ferroso che è decomponibile con grandissima rapidità anche a bassa temperatura e umido.

I ferrati di metalli trivalenti sono più decomponibili dei bivalenti e meno dei tetravalenti. Si potrebbe quindi asserire che la decomponibilità aumenta colla valenza. ma vi è l'eccezione forte dei composti di metalli monovalenti e l'irregolare comportamento dei bivalenti.

5) Oltre la decomposizione termica si deve considerare anche l'alterazione che subiscono le varie sostanze qnando siano mantenute nel vuoto su acido solforico alla temperatura di 15°-20°. Alcuni dei ferrati permangono inalterati, mentre altri perdono l'acqua e l'ossigeno attivo. Non si decompongono, in tali condizioni, i composti di bario e stronzio che non cedono nè acqua, nè ossigeno. Quelli di calcio e piombo danno una scomposizione lenta, ma completa, mentre i sali di argento, rame, zinco, cobalto e nichelio si alterano rapidamente. Naturalmente per le altre sostanze preparate non si può dire nulla in proposito poichè non fu possibile ottenerle allo stato di secchezza dato che si decompongono quasi subito.

6) Venne preparata una sostanza corrispondente al ferrato ferroso che all'analisi ha fornito un rapporto di combinazione tra ossigeno totale e ferro che è vicino a 2. Per le varie proprietà fisiche e chimiche si ritiene di poterla identificare col composto FeO_2 già preparato per altra via da Pellini e Meneghini. Si ottenne pure una sostanza corrispondente al ferrato ferrico con un rapporto di combinazione tra ossigeno e ferro alquanto superiore a 2.

7) In alcuni casi, quando le sostanze poste a reagire sono suscettibili di ossidazioni secondarie, si ebbero dei prodotti finali diversi. Così nel caso del manganese si ottiene, con tutta probabilità, una miscela di vari ossidi superiori e nel caso del cromo si perviene addirittura all'acido cromico. Non si può affermare in modo sicuro che in queste reazioni si passi per lo stadio intermedio della formazione del ferrato corrispondente, ma i risultati analitici ottenuti, specialmente nel secondo caso, potrebbero dare un notevole indizio in tale senso.

8) E' in corso d'esecuzione una seconda parte del lavoro comprendente lo studio della decomposizione del ferrato potassico in soluzione nonchè della preparazione diretta dell'acido e anidride ferrica. Sono pure oggetto di ulteriore ricerca i vari punti dubbi accennati nel corso del presente lavoro: mi riservo di verificare con metodi diversi in quali di tali casi si abbiano veramente composti definiti.

Mi è caro ringraziare vivamente il Chiar.mo Prof. Montemartini per i consigli di cui mi è stato largo nel corso del presente lavoro.

Torino. — Laboratorio di Chimica Applicata del R. Politecnico. Febbraio 1925.

MAZZUCCHELLI Arrigo e VERCILLO Angelina. – **Sull'indice di rifrazione di alcuni perclorati in soluzione acquosa.**

In relazione a precedenti studi su le densità delle soluzioni di perclorato ammonico, ed altri, in corso di pubblicazione, su quelle del perclorato sodico, si è voluto determinare i loro indici di rifrazione, e quelli di soluzioni mediocremente concentrate di acido perclorico, poichè non consta che nella letteratura chimica esistano dati in proposito.

Le misure sono state eseguite mediante un refrattometro a immersione Abbe Zeiss di ultimo modello, il quale consente di operare a una temperatura costante. Tuttavia la disposizione originale, secondo cui l'acqua della conduttura viene portata alla temperatura voluta attraverso uno spirale riscaldata da fiamma regolabile, non ci dava sufficiente costanza per temperature un pò superiori all'ambiente, e fu dovuta migliorare anteponendo alla spirale un recipiente di una ventina di litri, ove l'acqua, tenuta in agitazione con insufflazione di aria, si scaldava sin presso alla temperatura voluta e che faceva da volante termico. Con tutto ciò durante le varie letture si avevano sempre scarti di qualche decimo di grado (secondo indicava un piccolo termometro, immerso, insieme col refrattometro, nella soluzione in esame) per cui praticamente si prendeva come lettura definitiva la media delle temperature e la media degli indici letti volta per volta, ciò che implica l'ammissione, certamente attendibile, che per piccole variazioni esista fra ambedue una relazione lineare.

Come temperatura di misura si scelse 15° e 25°, che son le stesse a cui, in altri lavori, si sono misurate le densità; se le medie sopracitate non vi corrispondevano esattamente, vi si riconducevano gli indici con una piccola interpolazione lineare.

Il perclorato ammonico usato era lo stesso prodotto che servì per la densità delle soluzioni acquose [1]; il perclorato sodico fu preparato da un prodotto Merck, che conteneva una piccola quantità di sale potassico, facendone anzitutto una soluzione satura (ciò che dovette eliminare la massima quantità di tale impurezza) e poi tirando a secco e ricristallizzando dall'alcool a 98°, le cui ultime traccie furon eliminate dai cristalli riprendendo con poca acqua ed evaporando ripetutamente su b. m. Per prepararne le soluzioni titolate, data la grande igrosco-

[1] *Mazzucchelli* e *Anselmi*, questa Gazzetta, 52, 147, (1922).

picità del sale, si preferì partire da una soluzione acquosa concentrata, di cui si era stabilito il titolo tirando a secco, e a cui si aggiungeva volta a volta il peso necessario di acqua, controllandone poi il titolo con una nuova evaporazione a secco. In queste determinazioni per evitare grossolani errori è necessario tappare il pesafiltri ancor caldo, nella stufa solo interponendo fra collo e turacciolo una strisciolina di carta seccata in stufa, che si sfila rapidamente al momento di togliere il pesafiltri dall'essiccatore. I titoli così trovati, e che si consideravano come definitivi, corrispondevano assai da vicini a quelli calcolati dal peso di soluzione presa, controllandosi in tal modo l'esattezza delle manipolazioni. Citiamo ad es. queste cifre:

trov. %: 4,037 8,038 11,962 16,040 20,010.
calc. : 4,036 8,054 12,005 16,064 20,036.

Per l'acido perclorico si usò un prodotto preparato secondo van Emster ([2]) (precipitazione del perclorato sodico con acido cloridrico, eliminazione di questo a b. m., distillazione dell'acido perclorico concentrato), che non dava reazione di cloruri, non liberava iodio dagli ioduri, e non lasciava residuo apprezzabile all'evaporazione. Ne fu preparata una soluzione a circa 52 %, il cui titolo fu dedotto dalla densità, secondo i dati del van Emster, e se ne ottennero le varie soluzioni per aggiunta del peso calcolato di acqua, verificando poi il titolo con una determinazione di densità. I valori così trovati concordaron sempre soddisfacentemente coi calcolati, e ciò costituisce un controllo delle varie manipolazioni e anche, se vogliamo, una conferma della concordanza interna dei risultati del van Emster. Ecco infatti le cifre.

trov. %: 5,014 10,03 14,966.
calc. : 4,998 10,05 14,998.

Queste densità servirono anche al calcolo dei poteri rifrangenti dell'acido perclorico, mentre per le soluzioni di perclorato ammonico e di perclorato sodico le densità furon dedotte dal titolo, secondo i risultati già noti o rispettivamente in via di pubblicazione, ottenuti da A. Mazzucchelli e collaboratori.

Il potere rifrangente fu calcolato mediante la formula di Gladstone (cioè $R=\frac{n-1}{s}$) la quale si sa esser quella che meglio si adatta ai calcoli stechiometrici per le soluzion di elettroliti. Secondo l'uso invalso ([3]) si è preso per *n* l'indice di rifrazione rispetto all'aria, quale è dato dalle tabelle di riduzione annesse al rifrattometro Abbe Zeiss, dove infatti

([2]) Z. anorg. Ch., 52, 278, (1903). ([3]) V. p. es. *Eisenlohr*, Spektrochemie organischer Verbindungen, pag. 2.

si trova per l'acqua a 15° (riga D) n=1,33339, e a 25° n=1,33300, che sono i valori trovati per tali condizioni dal Lorentz.

I risultati ottenuti si trovano nelle tabelle seguenti, dove la prima colonna dà il contenuto in peso di sale o di acido riferito a 100 gr. di soluzione, la seconda la temperatura, la terza la densità ([1]) riferita all'acqua a 4°, la quarta l'indice di rifrazione rispetto all'aria, la quinta il potere rifrangente. Questo manca per le soluzioni dell'acido perclorico a 25°, perchè non se ne conosce ancora la densità a tale temperatura.

Perclorato di ammonio.

p %	t°	S	N	R
5,00	15°	1.02356	1,33718	0,32942
»	25°	1,02086	1,33607	0.32920
10,03	15°	1,04911	1,34101	0,32505
»	25°	1,04567	1,33974	0.32490
15,32	15°	1,07702	1,34519	0,32050
	25°	1.07292	1,34379	0,32042
Perclorato di sodio.				
4,04	15°	1,02636	1,33628	0,32764
»	25°	1,02355	1.33523	0,32752
5,98	15°	1,03979	1.33771	0,32479
»	25°	1,03666	1,33648	0.32458
8,04	15°	1,05431	1.33915	0,32168
»	25°	1 05076	1,33781	0,32149
11,96	15°	1,08298	1,34202	0,31581
»	25°	1,07874	1,34054	0,31568
16,04	15°	1,11411	1,34503	0 30969
»	25°	1,10911	1.34335	0,30957
20,01	15°	1,14561	1 34800	0,30377
»	25°	1,14005	1,34621	0,30368
Acido perclorico.				
5,01	15°	1,02856	1,33691	0,32756
»	25°	—	1,33582	-
10,03	15°	1,05992	1.34060	0.32134
»	25°	-	1.33918	—
14,97	15°	1,09285	1.34447	0.31520
»	25°	—	1,34288	—

Da questi valori si è calcolato il potere rifrangente R_1 del sale o dell'acido in soluzione mediante la formula di Landolt:

$$(R_1 = R \frac{100}{p} - R_0 \frac{100-p}{p}$$

([1]) La quinta decimale, come al solito, deve considerarsi una cifra di calcolo.

dove R_0 è il potere rifrangente dell'acqua pura, e cioè:

$$\frac{0,33339}{0,99913} = 0,33368 \text{ a } 15^\circ, \text{ e } \frac{0,33252}{0,99707} = 0,33350 \text{ a } 25^\circ)$$

secondo che mostra la tabella seguente:

Perclorato di ammonio.

p °/₀	t = 15°	t = 25°
5.00	0,2484	0,2476
10.03	0.2477	0,2478
15,32	0.2476	0,2481

Perclorato di sodio.

p °/₀	t = 15°	t = 25°
4,04	0,1842	0,1854
5,98	0,1850	0,1843
8,04	0.1844	0.1841
11.96	0.1843	0.1845
16,04	0,1841	0.1844
20.01	0,1842	0,1845

Acido perclorico.

p °/₀	t = 15°
5.01	0,2116
10,03	0,2106
14,97	0,2102

In analogia con quanto si è osservato da altri sperimentatori, i poteri rifrangenti così calcolati sono praticamente costanti, i maggiori scarti avendosi per le soluzioni più diluite, dove è anche maggiore l'errore relativo. Solo nel caso dell'acido perclorico si intravede un andamento sistematico, che fa supporre che in soluzioni anche più concentrate si troverebbero valori più bassi: le differenze tuttavia non son tali da impedire che anche qui, come negli altri due casi, si possa prender la media, considerandola come il valore costante del potere rifrangente specifico in soluzione mediocremente diluita, pel quale risultano così i valori:

Perclorato di ammonio 0,2479; id. di sodio 0,1844; acido perclorico 0,2108. Da questi valori pasando ai poteri rifrangenti molecolari (coi pesi atomici dell'anno in corso) otteniamo rispettivamente i valori: 29,13; 22,58; 21,18.

Le Blanc e Rohland mostrarono altre volte che i poteri rifrangenti molecolari così calcolati per gli elettroliti binari sono con molta approssimazione addittivi. Tale relazione si verifica anche nel caso nostro: sottraendo infatti dai poteri rifrangenti dei tre perclorati quelli indicati da Le Blanc e Rohland pei cloruri di ammonio, sodio, idrogeno ([5]) (e cioè 22,53; 15,88; 21,18) si ha rispettivamente 6,60; 6,70; 6,67, ossia un valore quasi costante, che corrisponderebbe dunque alla differenza fra i poteri rifrangenti molecolari del perclorato e del cloruroione.

Messina. — Ist di Chimica Generale della R. Università.

([5]) Z. phys. Chem., 19, 266 e 272. (1896).

MINUNNI Gaetano. — Nuove sintesi di nuclei eterociclici azotati. I. Acidi pirazolcarbonici per deidrocondensazione degli aldeidrazoni con etere acetoacetico.

I derivati del pirazolo, per la facilità con cui si formano in numerose reazioni, per la grande tendenza a cristallizzare, per le loro interessanti proprietà chimiche e per le estese applicazioni che parecchi di essi hanno trovato o come medicamenti o come materie coloranti, formano oggi uno dei gruppi più numerosi e più importanti della chimica organica. Scoperti nel 1883 da Ludovico Knorr, i composti pirazolici hanno sin d'allora costituito oggetto di estese ed incessanti ricerche sperimentali eseguite in gran parte nei laboratori scientifici della Germania. Ma notevole è stato anche il contributo che i chimici italiani hanno portato alla conoscenza di questo interessante gruppo di composti eterociclici.

Le esperienze istituite parecchi anni or sono sull'azione dell'etere acetoacetico sul benzalfenilidrazone condussero lo scrivente nel campo del pirazolo, dappoichè il prodotto fusibile a 105° che si genera quando i detti corpi reagiscono in presenza di cloruro di zinco, si rivelò identico all'etere etilico di un acido metildifenilpirazolcarbonico già ottenuto per altra via da Knorr e Blanck. I risultati allora conseguiti e quelli forniti dalle esperienze istituite di recente in questo campo dimostrano che la reazione fra gli aldeidrazoni e gli eteri degli acidi β chetonici costituisce un nuovo metodo generale di sintesi, il quale in molti casi si presta bene per la preparazione degli acidi pirazolcarbonici e di quei derivati alchilici ed arilici del pirazolo che dai detti acidi si formano facilmente per sdoppiamento di anidride carbonica.

Dovendo oggi riferire sui risultati delle nuove esperienze, riunisco in questa memoria riassuntiva tutto il materiale sperimentale che lo studio della reazione suindicata mi ha finora fornito, anche perchè i risultati dei primi lavori, sui quali nulla avevo finora pubblicato in questa « Gazzetta », si trovano sparsi in varie note staccate che videro a suo tempo la luce nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei.

Ma prima di esporre i risultati delle mie ricerche mi sembra opportuno passare in rapida rassegna i metodi generali elaborati da altri autori per la sintesi degli acidi pirazolcarbonici. Per l'opera assidua di una numerosa schiera di valenti sperimentatori il campo dei composti eterociclici è divenuto oggi così vasto da costituire un vero labirinto di reazioni sintetiche ed analitiche, nel quale è molto difficile orientarsi. Pertanto lo studioso che si propone di portare un contributo

alla conoscenza di detti composti, è spesso costretto a compiere un lungo lavoro bibliografico che mette a dura prova la sua pazienza ed il suo amore per la ricerca [1].

Per quanto riguarda i composti, di cui tratta il presente lavoro, cioè gli acidi pirazolcarbonici, numerosi sono i metodi sintetici che ad essi conducono. Io mi propongo di esporli brevemente, convinto di far cosa utile agli studiosi che si occupano di questo argomento, tantoppiù che una rassegna sistematica di tali metodi non si trova in nessuna delle memorie finora pubblicate sui pirazoli e nemmeno nel Trattato di Chimica organica di V. Meyer e P. Jacobson. Questo lavoro riassuntivo permetterà anche allo sperimentatore di sciegliere fra i numerosi metodi sintetici finora scoperti quello più adatto per la preparazione di determinati acidi pirazolcarbonici.

I metodi per la sintesi di tali composti si possono dividere in due gruppi: *metodi diretti* e *metodi indiretti*. I primi forniscono direttamente gli acidi pirazolcarbonici quasi sempre allo stato di etere metilico od etilico, i secondi conducono a derivati del pirazolo che per ossidazione possono essere trasformati in acidi pirazolcarbonici. Tale trasformazione subiscono con facilità gli acidi che derivano dalla pirazolina (II) e gli alchilpirazoli che contengono l'alchile al posto di uno degli atomi di idrogeno metinici del pirazolo (posizioni 3, 4 e 5 dello schema I). Così per esempio il 3 metilpirazolo (III) fornisce per ossidazione l'acido pirazol-3-carbonico (IV); dall'acido pirazolindicarbonico (V) si genera l'acido 4, 5-pirazoldicarbonico (VI).

I. (4) HC═CH (3) / (5) HC═N (2) / NH (1)

II. H_2C—CH / H_2C═N / NH

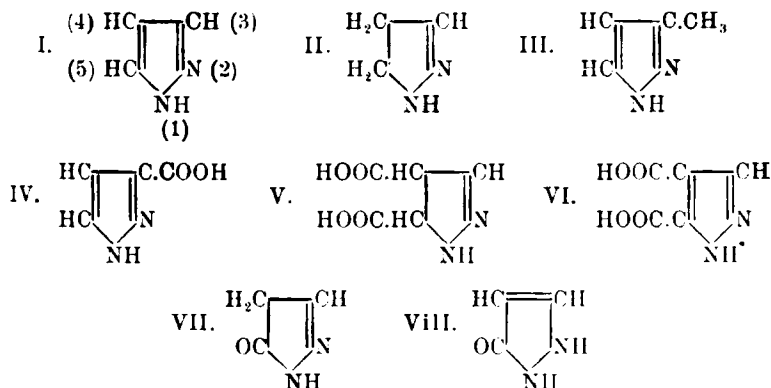
III. HC═C.CH_3 / HC═N / NH

IV. HC═C.COOH / HC═N / NH

V. HOOC.HC—CH / HOOC.HC═N / NH

VI. HOOC.C═CH / HOOC.C═N / NH

VII. H_2C—CH / OC═N / NH

VIII. HC═CH / OC—NH / NH

[1] **Una mia allieva, la dott. Angelina Pasqualini, laureatasi di recente con una tesi sui composti del triazolo, constatò che fino ad oggi si conoscono circa cinquanta metodi per la sintesi dei nuclei triazolici di vario tipo!**

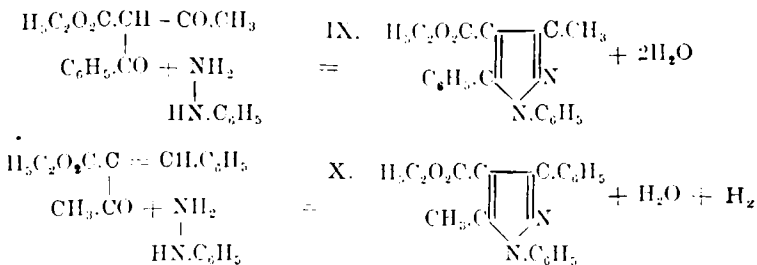
I numerosi metodi che conducono ai carboacidi derivanti dal pirazolone (VII o VIII) non possono essere utilizzati per la sintesi degli acidi pirazolcarbonici, perchè questi perdono il carbossile nelle condizioni, in cui si effettua la eliminazione dell'ossigeno carbonilico dai pirazoloni [2], e pertanto in questo lavoro riassuntivo non si è tenuto conto delle sintesi degli acidi pirazoloncarbonici. Per azione dell'ossicloruro di fosforo in tubo chiuso a 170° è stata in qualche caso effettuata la trasformazione di un acido pirazoloncarbonico in un acido pirazolcarbonico [3]; ma la reazione non ha importanza pratica, sia per il cattivo rendimento, sia perchè conduce ad acidi clorurati. Ho invece preso in considerazione i principali metodi di preparazione degli alchilpirazoloni, perchè la reazione di Stoermer (v. p. 522) permette di ottenere da tali corpi con buon rendimento gli alchilpirazoli, trasformabili per ossidazione in acidi pirazolcarbonici.

Le sintesi degli acidi pirazolcarbonici.

A) Metodi diretti.

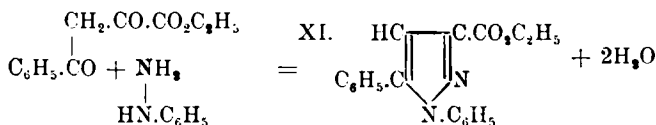
1. *Dagli eteri benzoil- e benzalacetoacetici ed idrazine.* — La prima sintesi diretta di acidi pirazolcarbonici fu effettuata da Knorr e Blank [4], i quali osservarono che la fenilidrazina agisce a freddo tanto sull'etere benzoilacetoacetico, quanto sull'etere benzalacetoacetico. Nel primo caso la reazione dà origine all'etere dell'acido 1,5-difenil-3-metilpirazol-4-carbonico (IX); nel secondo caso si forma l'etere dell'acido 1,3-difenil-5-metilpirazol-4-carbonico (X):

$$\begin{array}{l} H_5C_2O_2C.CH - CO.CH_3 \\ \quad | \\ C_6H_5.CO + NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad HN.C_6H_5 \end{array} \quad = \quad \text{IX.} \quad \begin{array}{c} H_5C_2O_2C.C \overline{\quad\quad} C.CH_3 \\ C_6H_5.C \quad\quad N \\ N.C_6H_5 \end{array} + 2H_2O$$

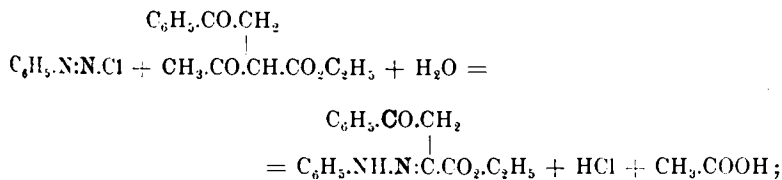
$$\begin{array}{l} H_5C_2O_2C.C = CH.C_6H_5 \\ \quad | \\ CH_3.CO + NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad HN.C_6H_5 \end{array} \quad = \quad \text{X.} \quad \begin{array}{c} H_5C_2O_2C.C \overline{\quad\quad} C.C_6H_5 \\ CH_3.C \quad\quad N \\ N.C_6H_5 \end{array} + H_2O + H_2$$

[2] *Knorr*, Ann., 238. 137-219 (1887). [3] *Michaelis*, Ann., 385, 47 (1911).
[4] Ber., 18, 311 e 931 (1885); *Knorr, Jödicke*, Ber., 18, 2256; *Knorr*, Ann., 238, 139 (1887); *Knorr, Duden*, Ber., 26, 111 (1893).

La prima reazione fu estesa agli eteri orto- e para-nitrobenzoilacetoacetici ed applicata anche alla preparazione dell'etere dell'acido 3-metil-5-fenilpirazol-4-carbonico dall'etere benzoilacetico ed idrato di idrazina [5]. La seconda reazione fu estesa finora al solo etere etilidenacetoacetico, da cui Knorr [6] ottenne con fenilidrazina l'etere dell'acido 1-fenil-3,5-dimetilpirazol-4-carbonico che si forma anche dall'etere acetilacetoacetico e, come prodotto secondario, nell'azione del cloruro di acetile sul fenilidrazone dell'etere acetoacetico [7]. L'etere diacetilacetico e l'etere etilidenacetoacetico forniscono entrambi con idrato di idrazina l'etere dell'acido 3,5-dimetilpirazol-4-carbonico [8].

2. *Dall'etere benzoilpiruvico ed idrazine.* — Riscaldando a ricadere la fenilidrazina con l'etere benzoilpiruvico (etere acetofenonossalico) in soluzione di aoido acetico glaciale Beyer e Claisen [9] ottennero l'etere dell'acido 1,5-difenilpirazol-3 carbonico (XI) secondo l'equazione:

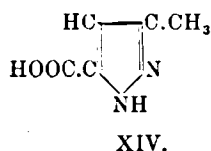
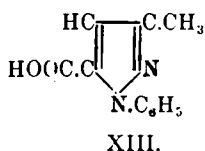
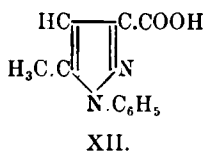
$$\begin{matrix} CH_2.CO.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.CO + NH_2 \\ | \\ HN.C_6H_5 \end{matrix} = \text{XI.} \quad \begin{matrix} HC = C.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C \quad N \\ N.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

Questo etere si forma anche per azione del cloruro di diazobenzolo sull'etere fenacilacetoacetico; in questa reazione, osservata da A. Bischler [10], si genera in una prima fase l'idrazone dell'etere benzoilpiruvico secondo l'equazione:

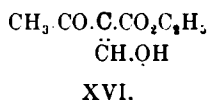
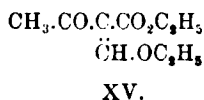
$$C_6H_5.N{:}N.Cl + \begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + H_2O =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.NH.N{:}C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl + CH_3.COOH;$$

l'idrazone, appena formatosi, perde una molecola d'acqua, trasformandosi nell'etere dell'acido 1,5-difenilpirazol-3-carbonico di Beyer e Claisen (loc. cit.).

[5] *Knorr, Sjollema*, Ann., **279**, 251 (1894). [6] Ber., **20**, 1101 (1887). [7] *Stolz*, Ber., **28**, 633 (1895). [8] *Knorr, Rosengarten*, Ann., **279**, 239 (1894). [9] Ber., **20**, 2178 (1887); *Bülow*, Ber., **37**. 2198 (1904). [10] Ber., 25. 3143, (1892); *Bischler, Oser*, Ber., **26**, 1881 (1893).

3. *Dall'etere acetonossalico ed idrazine.* — Per azione della fenilidrazina sull'etere acetonossalico, $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$, si forma ([11]) l'etere etilico dell'acido 1-fenil-5-metilpirazol-3-carbonico (XII) insieme a piccole quantità dell'etere dell'acido 1-fenil-3-metilpirazol-5-carbonico (XIII). Saponificando l'etere acetonossalico con idrato potassico ed aggiungendo solfato di idrazina al liquido alcalino raffreddato, si separa l'acido 3-metilpirazol-5-carbonico (XIV), il cui etere etilico si forma trattando con solfato di idrazina la soluzione alcalina dell'etere sodio acetonossalico ([12]).

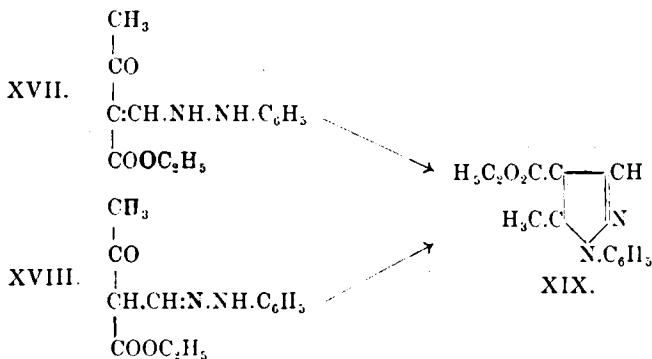
XII.	XIII.	XIV.
HC=C.COOH	HC=C.CH$_3$	HC—C.CH$_3$
$H_3C.C$ N	HOOC.C N	HOOC.C N
$N.C_6H_5$	$N.C_6H_5$	NH

4. *Dall'etere ossimetilenacetoacetico ed idrazine.* — I composti contenenti il gruppo —$CO.CH_2.CO$— reagiscono facilmente con l'etere ortoformico, $CH(OC_2H_5)_3$, dando origine a derivati etossimetilenici, che facilmente si sdoppiano in alcool e nei corrispondenti derivati ossimetilenici ([13]). L'etere etossimetilenacetoacetico (XV) e l'etere ossimetilenacetoacetico (XVI) forniscono con la fenilidrazina lo stesso

$$\begin{matrix} CH_3.CO.C.CO_2C_2H_5 \\ \ddot{C}H.OC_2H_5 \\ \text{XV.} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3.CO.C.CO_2C_2H_5 \\ \ddot{C}H.OH \\ \text{XVI.} \end{matrix}$$

composto $C_{13}H_{16}N_2O_3$, cui può competere o la formula di una idrazide (XVII) o la formula di un idrazone (XVIII). Questo corpo riscaldato leggermente, perde una molecola di acqua e si trasforma nell'etere etilico dell'acido 1-fenil-5-metilpirazol-4-carbonico (XIX).

([11]) *Claisen, Stylos*, Ber., **21**, 1142 (1888); *Claisen*, Ann., **278**, 261 (1894); *Claisen, Roosen*, Ann., **278**, 274 (1894). ([12]) *Knorr, Macdonald*, Ann., **279**, 217 (1894). ([13]) *Claisen*, Ann., **295**, 301-324 (1897).

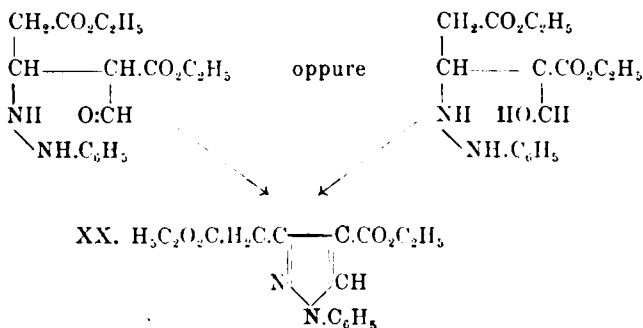
XVII. CH_3—CO—C:CH.NH.NH.C_6H_5—$COOC_2H_5$

XVIII. CH_3—CO—CH.CH:N.NH.C_6H_5—$COOC_2H_5$

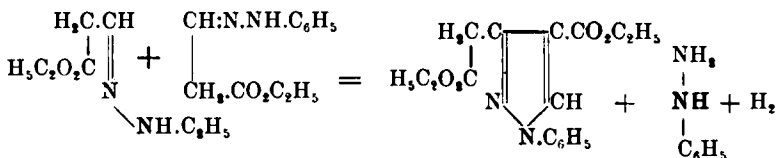
→ XIX. $H_5C_2O_2C.C$——CH / $H_3C.C$ N / $N.C_6H_5$

5. *Dagli eteri formilacetico e formilglutaconico ed idrazine.* — **W. Wislicenus** ed i suoi collaboratori Bindemann, Breit e Bywaters ottennero ([14]) una serie di acidi pirazolcarbonici dai derivati fenilidrazinici e para-bromofenilidrazinici dell'etere formilacetico (ossimetilenacetico), $O:CH.CH_2.COOC_2H_5$ oppure $HO.CH:CH.COOC_2H_5$, e dell'etere formilglutaconico (etere ossimetilenglutaconico), $H_5C_2O_2C.CH:CH(.CH:O).CO_2C_2H_5$ oppure $H_5C_2O_2C.CH:CH.C(:CH.OH).CO_2C_2H_5$.

Quest'ultimo etere fornisce con fenilidrazina in soluzione eterea a freddo un prodotto di addizione che all'aria, per ossidazione spontanea, si trasforma nell'etere dietilico dell'acido 1 fenilpirazol-3-aceto-4-carbonico (XX)

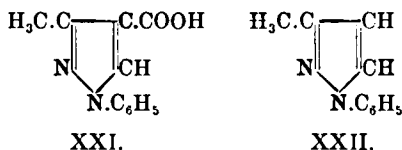
$CH_2.CO_2C_2H_5$—CH——$CH.CO_2C_2H_5$ / NH O:CH / $NH.C_6H_5$ oppure $CH_2.CO_2C_2H_5$—CH——$C.CO_2C_2H_5$ / NH HO.CH / $NH.C_6H_5$

→ XX. $H_5C_2O_2C.H_2C.C$——$C.CO_2C_2H_5$ / N CH / $N.C_6H_5$

Questo etere si genera anche nell'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione del fenilidrazone dell'etere formilacetico (2 molecole) nell'alcool assoluto secondo l'equazione:

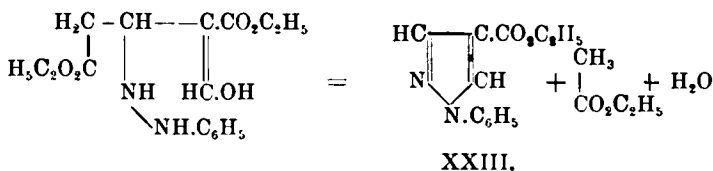
([14]) **Ann., 316**, 18-42 (1901); **Ann., 356**, 32-50 (1907).

$$\begin{array}{l} H_2C.CH \\ H_5C_2O_2C \;\|\; \\ \quad N \\ \quad \diagdown NH.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH{:}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} H_2C.C\text{——}C.CO_2C_2H_5 \\ H_5C_2O_2C \\ \quad N \qquad CH \\ \quad\; N.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2$$

Dall'etere dietilico si ottiene, per saponificazione con idrato di bario, l'acido corrispondente, che a caldo perde anidride carbonica e fornisce contemporaneamente l'acido 1-fenil-3-metilpirazol-4-carbonico (XXI) e l'1-fenil-3-metilpirazolo (XXII).

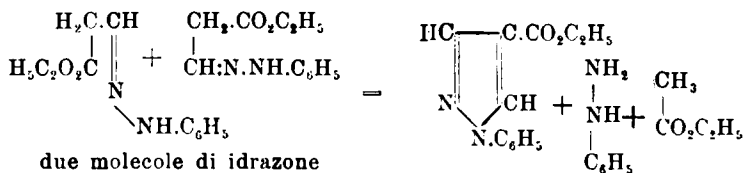
$$\begin{array}{l} H_3C.C\text{——}C.COOH \\ \quad N \qquad CH \\ \quad\; N.C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} H_3C.C\text{——}CH \\ \quad N \qquad CH \\ \quad\; N.C_6H_5 \end{array}$$

XXI. XXII.

Il prodotto di addizione della fenilidrazina all'etere formilglutaconico, riscaldato a 80–100° in corrente di anidride carbonica, fornisce l'etere dell'acido 1-fenilpirazol-4-carbonico (XXIII) secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} H_2C - CH\text{——}C.CO_2C_2H_5 \\ H_5C_2O_2C \quad | \qquad \| \\ \qquad\quad NH \quad HC.OH \\ \qquad\quad \diagdown NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} HC\text{——}C.CO_2C_2H_5 \\ N \qquad CH \\ \; N.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + H_2O$$

XXIII.

Questo stesso etere si forma, quando si distilla a 14 mm. di pressione il fenilidrazone dell'etere formilacetico:

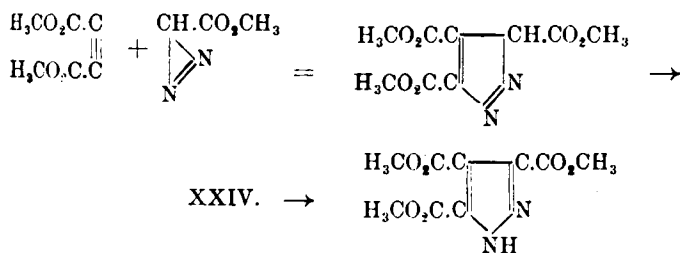
$$\begin{array}{l} H_2C.CH \\ H_5C_2O_2C \;\|\; \\ \quad N \\ \quad \diagdown NH.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH{:}N.NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} HC\text{——}C.CO_2C_2H_5 \\ N \qquad CH \\ \; N.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

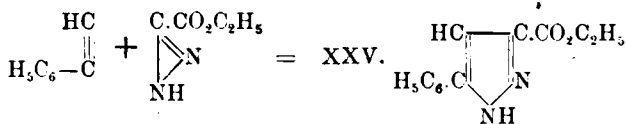
due molecole di idrazone

Applicando le reazioni suaccennate ai composti para-bromofenilidrazinici dell'etere formilglutaconico e dell'etere formilacetico, si ottengono i corrispondenti acidi para-bromofenilpirazolcarbonici.

6. *Dagli eteri dell'acido diazoacetico.* — Per addizione degli eteri metilico ed etilico dell'acido diazoacetico, HN.N:C.COOR agli eteri degli acidi non saturi con doppio legame si formano eteri di acidi pirazolincarbonici (v. pag. 515). Per addizione degli eteri dell'acido diazoacetico a composti a triplo legame si ottengono invece acidi pirazolcarbonici. Così ad esempio l'etere metilico dell'acido acetilendicarbonico e l'etere metilico dell'acido diazoacetico si addizionano con sviluppo di calore formando l'etere metilico dell'acido pirazol-3,4,5-tricarbonico (XXIV).

Nella reazione si forma dapprima un prodotto intermedio contenente un atomo di idrogeno metinico che per trasposizione molecolare diventa immidico ([15]).

$$H_3CO_2C.C \equiv C.CO_2CH_3 + CH.CO_2CH_3(N{=}N) = H_3CO_2C.C{-}CH.CO_2CH_3 \;/\; H_3CO_2C.C{-}N{=}N \rightarrow$$

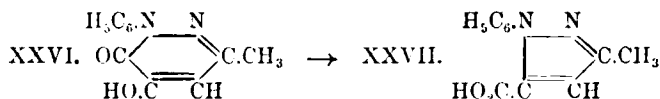
$$\text{XXIV.} \rightarrow H_3CO_2C.C{-}C.CO_2CH_3 \;/\; H_3CO_2C.C{-}NH{-}N$$

L'etere metilico dell'acido diazoacetico, riscaldato a lungo a 80-90° coll'etere metilico dell'acido fenilpropiolico, fornisce per addizione l'etere dell'acido 4-fenilpirazol-3,5-dicarbonico ([16]). Riscaldando in un tubo chiuso immerso in acqua bollente l'etere diazoacetico con fenilacetilene ([17]), si forma per addizione l'etere dell'acido 5-fenilpirazol-3-carbonico (XXV):

$$HC \equiv C{-}C_6H_5 + C.CO_2C_2H_5(N)(NH) = \text{XXV.} \quad HC{-}C.CO_2C_2H_5 \;/\; H_5C_6.C{-}NH{-}N$$

Gli acidi pirazolcarbonici si formano anche per azione degli eteri dell'acido diazoacetico sugli eteri degli acidi grassi bibromurati. Così l'etere metilico dell'acido α,β-bibromopropionico, reagendo con l'etere

([15]) *Buchner*, Ber., **22**, 842 (1889); Ann., **273**, 214-266 (1893); *Curtius*, J. prakt. Chem., [2], **91**, 39-102; Chem. Zentr., 1915, I, 478. ([16]) *Buchner, Fritsch*, Ber., **26**, 256 (1893). ([17]) *Buchner, Lehmann*, Ber., **35**, 35 (1902).

metilico dell'acido diazoacetico, sdoppia dapprima una molecola di acido bromidrico, trasformandosi in acido bromoacrilico, che si addiziona poi al diazoetere, dando l'etere di un acido bromopirazolinico, da cui durante la reazione si sdoppia una seconda molecola di acido bromidrico generandosi l'etere metilico dell'acido pirazol-3,5 dicarbonico ([18]).

7. *Dai piridazoni.* — Sebbene applicata finora ad un solo caso, accenniamo ad una sintesi interessante di acidi pirazolcarbonici che consiste nella trasformazione del nucleo piridazinico in quello pirazolico ([19]). L'ossifenilmetilpiridazone (XXVI), riscaldato in tubo chiuso con acido cloridrico fumante a 170°, si trasforma nell'acido 1-fenil-3-metil-5 pirazolcarbonico (XXVII):

$$\text{XXVI.}\quad \begin{array}{c} H_5C_6.N \quad N \\ OC\langle \qquad \rangle C.CH_3 \\ HO.C = CH \end{array} \longrightarrow \text{XXVII.}\quad \begin{array}{c} H_5C_6.N \quad N \\ | \qquad \rangle C.CH_3 \\ HO_2C.C = CH \end{array}$$

8. *Sintesi di anilidi di acidi pirazolcarbonici.* — Una serie di anilidi di acidi 4 pirazolcarbonici è stata ottenuta da F. B. Dains ([20]) col seguente metodo:

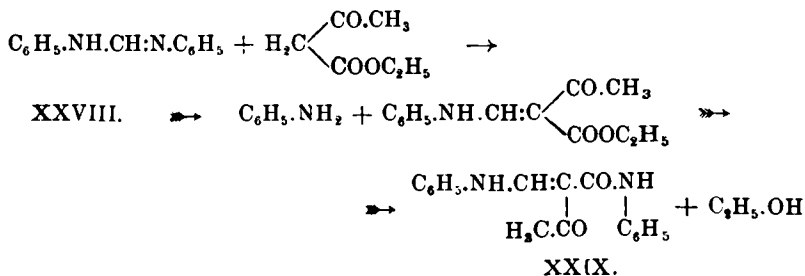
Il cosidetto « sesquicloruro dell'acido cianidrico » che si ottiene facendo gorgogliare attraverso il benzolo secco una miscela gassosa anche secca di acido cloridrico e di acido cianidrico ed al quale secondo Gattermann ([21]) compete la struttura $HN:CH.NH.CHCl_2.HCl$, genera con le amine aromatiche composti del tipo della difenilformamidina, $C_6H_5.N:CH.NH.C_6H_5$. Queste formamidine reagiscono a temperatura elevata con l'etere acetoacetico formando eteri anilidometilenacetoacetici che in una seconda fase si combinano quasi sempre con l'amina aromatica che si mette in libertà, sdoppiando alcool e formando l'anilide dell'anilidometilenderivato. L'etere acetoacetico, per esempio, fornisce con la difenilformamidina dapprima l'etere anilidometilenacetoacetico (XXVIII), da cui in una seconda fase si genera l'anilide dell'acido anilidometilenacetoacetico (XXIX):

([18]) *Buchner*, Ann., 273, 214-266 (1893). ([19]) *Ach*, Ann., 253, 54 (1889).
([20]) *Dains, Brown*. J. Am. Chem. Soc., 31, 1148-1157; Chem. Zentr. 1910, I, 20; *Dains, O'Brien, C. L. Johson*, J. Am. Chem. Soc., 38, 1510-1517; Chem. Zentr. 1916, II, 1027; *Dains, Harger*, J. Am. Chem. Soc., 40, 562-569; Chem. Zentr. 1918, II, 122; *Dains, Long*. J. Am. Chem. Soc. 43, 1200; Chem. Zentr. 1921, III, 411.
([21]) Ber., 31, 1770 (1898).

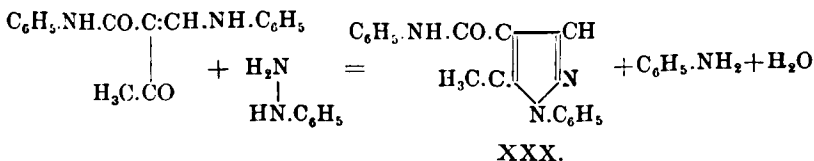
$$C_6H_5.NH.CH:N.C_6H_5 + H_2C\begin{cases}CO.CH_3\\COOC_2H_5\end{cases} \rightarrow$$

$$\text{XXVIII.} \rightarrow C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH.CH:C\begin{cases}CO.CH_3\\COOC_2H_5\end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.NH.CH:C.CO.NH\\ \quad | \qquad\quad |\\ H_3C.CO \quad C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH$$

XXIX.

Ora riscaldando con fenilidrazina in soluzione alcoolica l'anilide formatasi nella seconda fase, si genera un derivato del pirazolo e precisamente l'anilide dell'acido 1-fenil-5-metilpirazol-4-carbonico (XXX) secondo l'equazione:

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH.CO.C:CH.NH.C_6H_5\\ |\\ H_3C.CO\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\\ |\\ HN.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.NH.CO.C=CH\\ H_3C.C \quad N\\ N.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 + H_2O$$

XXX.

Questa reazione, estesa da Dains e dai suoi collaboratori ad altre amine aromatiche ed aminofenoli, all'etere benzoilacetico e ad altre idrazine, ha condotto a numerose anilidi di vari acidi 4-pirazolcarbonici.

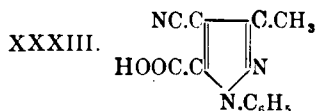
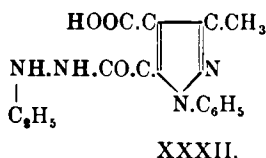
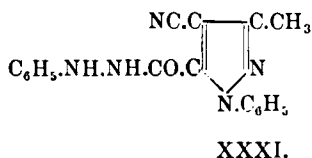
9. *Sintesi di nitrili di acidi pirazolcarbonici.* — Il C-etossalildiacetonitrile, $CH_3.C(NH_2):C(CN).CO.COOC_2H_5$, che si forma per azione del cloruro dell'etere ossalico sul diacetonitrile in presenza di piridina ed in soluzione di etere assoluto a bassa temperatura, fornisce [22] per riscaldamento a b. m. con fenilidrazina in soluzione di acido acetico al 50 % la Nβ-fenilidrazide dell'acido 1-fenil 3-metil-4-cianopirazol-5-carbonico (XXXI), che fatta bollire con idrato sodico al 10 %, fornisce la 5-fenilidrazide dell'acido 1-fenil-3-metilpirazol-4,5 dicarbonico (XXXII). Ossidando la prima delle due idrazidi con permanganato, gli autori ottengono l'acido 1-fenil-3 metil-4-cianopirazol-5-carbonico (XXXIII) e da questo altri acidi pirazolcarbonici.

[22] ***Benary, Schmidt***, Ber., **54**, 2157 (1921); *Bernary, Rosenfeld*, Ber., **55**, 3417 (1922); ***Benary***, *Soenderop. Bennewitz*, Ber., **56**, 910, (1923); *Benary, Schwoch*, **Ber.**, **57**, 332 (1924).

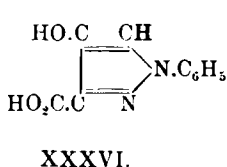
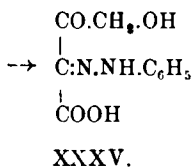
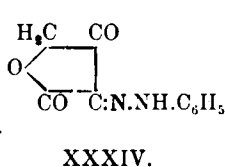
$$\begin{array}{c} NC.C = C.CH_3 \\ C_6H_5.NH.NH.CO.C \quad N \\ N.C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC.C = C.CH_3 \\ NH.NH.CO.C \quad N \\ C_6H_5 \quad N.C_6H_5 \end{array}$$

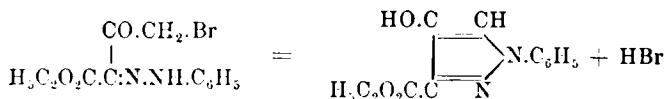
XXXI. XXXII.

XXXIII.

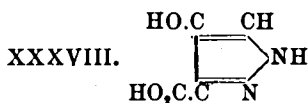
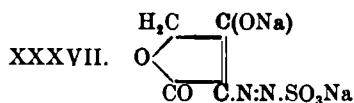
$$\begin{array}{c} NC.C = C.CH_3 \\ HOOC.C \quad N \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

10. *Sintesi di acidi ossipirazolcarbonici.* — I derivati del pirazolo contenenti l'ossidrile nella posizione 4, a differenza dei 3- e 5-ossipirazoli, sono stabili nella forma enolica. L. Wolff ([23]) ha effettuato la sintesi di acidi 4 ossipirazolcarbonici in vario modo. Riscaldando con idrato sodico il fenilidrazone del dichetobutirolattone (XXXIV), ottenuto per azione del cloruro di diazobenzolo sull'acido tetronico, si genera il corrispondente γ-ossiacido (XXXV), il quale per eliminazione di acqua si trasforma nell'acido 1 fenil-4-ossipirazol-3-carbonico (XXXVI).

$$\begin{array}{c} H_2C \quad CO \\ O \\ CO \quad C{:}N.NH.C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CO.CH_2.OH \\ | \\ C{:}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} HO.C \quad CH \\ \quad\quad N.C_6H_5 \\ HO_2C.C \quad N \end{array}$$

XXXIV. XXXV. XXXVI.

All'etere dello stesso acido si perviene trattando con alcali o con acetato sodico l'idrazone che si forma per azione del diazobenzolo sull'etere γ-bromoacetoacetico:

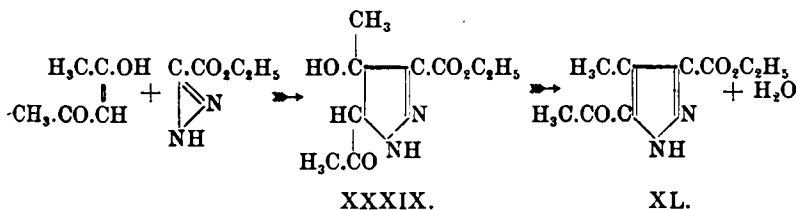
$$\begin{array}{c} CO.CH_2.Br \\ | \\ H_5C_2O_2C.C{:}N.NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} HO.C \quad CH \\ \quad\quad N.C_6H_5 \\ H_5C_2O_2C.C \quad N \end{array} + HBr$$

Dal sale sodico dell'acido diazotetronsolfonico (XXXVII) si ottiene per successivo trattamento con idrato sodico ed acido cloridrico l'acido 4-ossipirazol-3-carbonico (XXXVIII).

([23]) Ann., 313, 1-24 (1900).

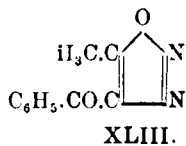
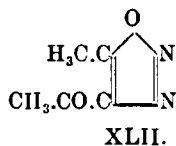
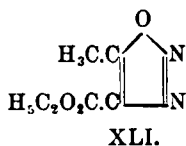
XXXVII. $O\langle\begin{matrix} H_2C & C(ONa) \\ CO & C.N{:}N.SO_3Na \end{matrix}$ XXXVIII. $\begin{matrix} HO.C & CH \\ & \rangle NH \\ HO_2C.C & N \end{matrix}$

Entrambi gli acidi pirazolcarbonici sopramenzionati sdoppiano a temperatura elevata anidride carbonica, formando rispettivamente il 4-ossipirazolo e l'1-fenil-4-ossipirazolo.

11. *Sintesi di acidi chetopirazolcarbonici.* — L'etere diazoacetico, come più sopra è stato accennato, si addiziona a composti contenenti il doppio o il triplo legame, dando origine a carboacidi della pirazolina o del pirazolo. Klages ([24]) ha osservato che una reazione analoga avviene fra gli eteri dell'acido diazoacetico ed i dichetoni che in ambiente alcalino si enolizzano con formazione di un doppio legame. Infatti facendo agire l'etere diazoacetico sull'acetilacetone in soluzione alcalina molto diluita (al mezzo fino all'1 %) a circa 80°, si forma dapprima un acido ossipirazolincarbonico (XXXIX) instabile che perde subito acqua, trasformandosi spontaneamente nell'etere etilico dell'acido 5-aceto-4-metil-pirazol-3-carbonico (XL).

$$\begin{matrix} H_3C.C.OH \\ \| \\ CH_3.CO.CH \end{matrix} + \begin{matrix} C.CO_2C_2H_5 \\ \rangle N \\ NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ HO.C — C.CO_2C_2H_5 \\ HC \quad N \\ H_3C.CO \quad NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H_3C.C — C.CO_2C_2H_5 \\ H_3C.CO.C \quad N \\ NH \end{matrix} + H_2O$$

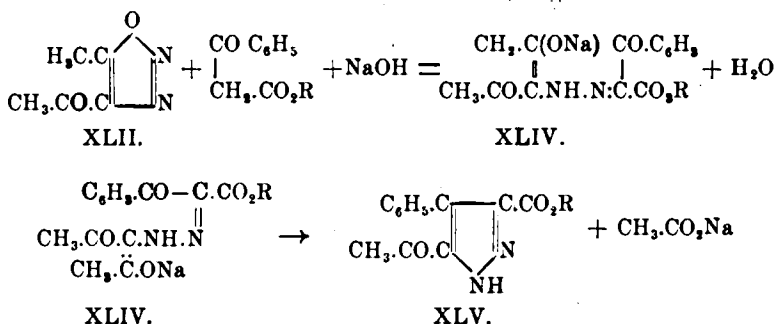
XXXIX. XL.

Una sintesi importante di acidi chetopirazolcarbonici si deve al Wolff ([25]), il quale trovò che le cosidette « diazoanidridi » (XLI, XLII e XLIII) che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra l'etere amidoacetoacetico, sull'amidoacetilacetone e sull'amidobenzoilacetone,

$$\begin{matrix} O \\ H_3C.C \quad N \\ H_5C_2O_2C.C — N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O \\ H_3C.C \quad N \\ CH_3.CO.C — N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O \\ H_3C.C \quad N \\ C_6H_5.CO.C — N \end{matrix}$$

XLI. XLII. XLIII.

([24]) J. prakt Chem. [2], 65, 387 (1902); *Klages, Rönneburg.* Ber., 36, 1128 (1903); *Wolff,* Ann., 325, 178 (1902). ([25]) Ann., 325, 129-195 (1902).

si condensano in presenza di alcali con gli eteri degli acidi β-chetonici, formando idrazoni o azocomposti poco stabili che facilmente si trasformano in acidi acilpirazolcarbonici con scissione di un radicale acido dalla diazoanidride. Così, per condensazione dell'etere benzoilacetico con la diazoanidride dell'acetilacetone (XLII) si forma nn prodotto intermedio (XLIV), da cui si genera in nna seconda fase l'etere etilico dell'acido 4-fenil-5-acetopirazol-3-carbonico (XLV).

$$\underset{\text{XLII.}}{\begin{matrix} & O & \\ H_3C.C & & N \\ CH_3.CO.C & — & N \end{matrix}} + \begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO_2R \end{matrix} + NaOH = \underset{\text{XLIV.}}{\begin{matrix} CH_2.C(ONa)\;CO.C_6H_5 \\ \| \qquad\quad | \\ CH_3.CO.C.NH.N{:}C.CO_2R \end{matrix}} + H_2O$$

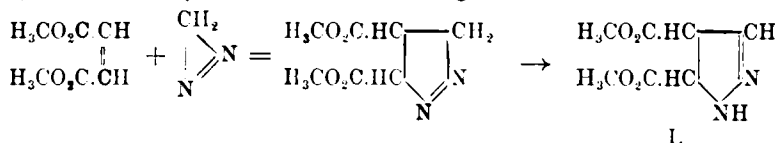
$$\underset{\text{XLIV.}}{\begin{matrix} C_6H_5.CO-C.CO_2R \\ \| \\ CH_3.CO.C.NH.N \\ CH_2.\ddot{C}.ONa \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{XLV.}}{\begin{matrix} C_6H_5.C & — & C.CO_2R \\ CH_3.CO.C & & N \\ & NH & \end{matrix}} + CH_3.CO_2Na$$

Con questo metodo sono stati preparati parecchi acidi chetopirazolcarbonici.

B) Metodi indiretti.

I. - Dagli acidi pirazolincarbonici.

I metodi che conducono agli acidi pirazolincarbonici sono i seguenti:

1. *Dagli eteri degli acidi non saturi e diazometano.* — Il diazometano si addiziona, come l'etere diazoacetico, agli eteri degli acidi contenenti un doppio legame, generando eteri di acidi pirazolincarbonici ([26]). Così per esempio dall'etere metilico degli acidi fumarico e maleico si ottiene con diazometano lo stesso etere dell'acido pirazolin-4,5-dicarbonico (I) secondo lo schema seguente:

$$\begin{matrix} H_3CO_2C.CH \\ \| \\ H_3CO_2C.CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ | \;\; \rangle N \\ N \end{matrix} = \begin{matrix} H_3CO_2C.HC & — & CH_2 \\ H_3CO_2C.HC & & N \\ & N & \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{I.}}{\begin{matrix} H_3CO_2C.HC & — & CH \\ H_3CO_2C.HC & & N \\ & NH & \end{matrix}}$$

([26]) v. *Pechmann*, Ber., 27, 1888 (1894); v. *Pechmann*, *Burkard*, Ber., **33**, 3590, 3594 e 3597 (1900).

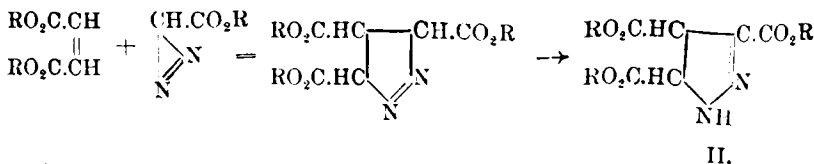
Questa reazione fu estesa con risultato favorevole agli acidi citraconico, mesaconico, acrilico, crotonico e cinnamico.

2. *Per addizione degli eteri dell'acido diazoacetico agli eteri degli acidi non saturi a legame doppio.* — Con questo metodo è stato preparato un numero rilevante di acidi pirazolincarbonici.

Anzitutto merita di essere rilevato il fatto che l'etere diazoacetico, esposto per lungo tempo alla luce o riscaldato da solo a b. m., oppure riscaldato in soluzione di etere assoluto in presenza di rame, genera con sviluppo di azoto l'acido pirazolin-3,4,5-tricarbonico ([27]). Una trasformazione analoga si verifica, quando si riscalda a ricadere a 120-130° l'etere metilico dell'acido diazoacetico. In questa reazione, contrariamente a quanto aveva ammesso Curtius ([28]) non si forma l'etere dell'acido azinsuccinico, bensì un miscuglio di vari corpi, fra i quali si riscontra l'etere metilico dell'acido pirazolin-3,4,5-tricarbonico. Darapsky ([29]) interpreta la reazione ammettendo che da due molecole di etere diazoacetico si formi dapprima l'etere dell'acido fumarico, che, reagendo ulteriormente con l'etere diazoacetico, forma l'etere dell'acido pirazolintricarbonico (v. lo schema più avanti).

Fu Buchner ([30]) il primo ad osservare che gli eteri dell'acido diazoacetico si addizionano molecola per molecola agli eteri degli acidi non saturi, generando acidi pirazolincarbonici con gli acidi a doppio legame ed acidi pirazolcarbonici coi composti a triplo legame. Si ammette che nella reazione si formi dapprima un prodotto intermedio e che questo per trasposizione molecolare generi l'acido pirazolincarbonico. Così per esempio per addizione degli eteri dell'acido fumarico agli eteri dell'acido diazoacetico si formano gli eteri dell'acido pirazolintricarbonico (II) sopramenzionato, secondo lo schema seguente:

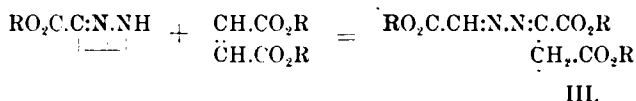
$$\begin{array}{c} RO_2C.CH \\ \| \\ RO_2C.CH \end{array} + \begin{array}{c} CH.CO_2R \\ \big\rangle N \\ N \end{array} = \begin{array}{c} RO_2C.HC - CH.CO_2R \\ RO_2C.HC \quad N \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} RO_2C.HC - C.CO_2R \\ RO_2C.HC \quad N \\ NH \end{array}$$

II.

([27]) *Buchner, Heide*, Ber., 34, 345 (1901); *Silberrad, Roy*, J. Chem. Soc., 89, 179; Chem. Zentr. 1906, I. 1327. ([28]) Ber., 18, 1302 (1885). ([29]) Ber., 43, 1112 (1910). ([30]) Ber., 21, 2637 (1888); Ber., 23, 701 (1890); Ann., 273, 214, 266 (1893); *Buchner, Fritsch*, Ber., 26, 256 (1893); *Buchner, Dessauer*, Ber., 26, 258; *Buchner, Witter*, Ber., 27, 868 (1894); *Buchner, Dessauer*, Ber., 27, 877, 879; *Buchner, Papendieck*, Ber., 28, 221 (1895); *Buchner, Heide*, Ber., 35, 31 (1902); *Behagel, Buchner*, Ber., 35, 34; *Buchner, Schröder*, Ber., 35, 782; *Buchner, Perkel*, Ber., 36, 3774 (1903); *Darapsky*, Ber., 43, 1095 (1910); *Curtius*, J. prakt. Chem. [2], 91, 39-102 (1915).

La reazione procede in modo normale con gli eteri degli acidi alifatici non saturi monobasici e bibasici, e con gli eteri degli acidi aromatici con doppio legame nella catena laterale. L'addizione avviene talvolta in modo violento con sviluppo di calore; in altri casi si verifica normalmente a temperatura ordinaria; avviene a circa 60° con l'etere fumarico o maleico ed a 80–90° con l'etere cinnamico. Gli acidi idroaromatici con legami etilenici nel nucleo (per es. l'acido tetraidroftalico) e gli idrocarburi aromatici, pur reagendo a caldo con l'etere diazoacetico, non danno prodotti di addizione azotati.

La reazione fra gli eteri dell'acido diazoacetico e gli eteri degli acidi non saturi venne interpretata in ben altro modo da Bülow ([31]), secondo il quale i prodotti di tale reazione non sarebbero acidi pirazolincarbonici, bensì azine acicliche. Così per esempio il prodotto di addizione dell'etere diazoacetico all'etere fumarico sarebbe secondo Bülow un composto a catena aperta (III), formatosi secondo la seguente equazione:

$$\underset{\lfloor\!__\!\rfloor}{RO_2C.C{:}N.NH} + \begin{matrix} CH.CO_2R \\ \ddot{C}H.CO_2R \end{matrix} = \begin{matrix} RO_2C.CH{:}N.N{:}C.CO_2R \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.CO_2R \end{matrix}$$

III.

L'ipotesi di Bülow diede origine ad una lunga e vivace polemica fra questo autore da una parte e Buchner e Darapsky dall'altra. La questione venne infine risolta dal Darapsky, il quale con esperienze decisive ed inconfutabili, per la cui conoscenza rimandiamo il lettore alle memorie originali ([32]), dimostrò che i prodotti di addizione sono realmente acidi pirazolincarbonici.

Ossidazione degli acidi pirazolincarbonici. — La trasformazione degli acidi pirazolinici in acidi pirazolcarbonici ha luogo facilmente per azione dell'acido nitrico e meglio ancora col bromo ([33]). Nel primo caso si fa bollire l'etere pirazolinico con acido nitrico al 20 %, che ossida e nello stesso tempo saponifica; per raffreddamento della soluzione nitrica si separa l'acido pirazolcarbonico in cristalli ([34]). Per ossidare con bromo si fa gocciolare l'alogeno nella soluzione dell'acido pirazolincarbonico, raffreddando la massa, quando la reazione è troppo

([31]) Ber., **44**, 3710 (1911). ([32]) *Buchner*, Ber., **45**, 117 (1912); *Bülow*, Ber., **45**, 528, 3349; *Darapsky*, Ber., 45, 797 (1912); **46**, 218 e 863 (1913). ([33]) *Buchner*, Ann., 273, 214-266 (1893). ([34]) v. *Pechmann*, *Seel*, Ber., **32**, 2292 (1899).

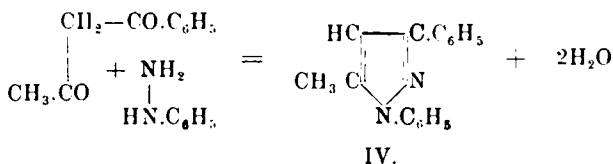
violenta. Come solvente si può impiegare l'etere (35), il cloroformio (36), o il solfuro di carbonio (37), Nella reazione si sdoppia acido bromidrico che viene eliminato con soluzione di carbonato sodico. In qualche caso è stato impiegato come ossidante anche il ferricianuro potassico in soluzione alcoolica (38).

II. — Dai C-alchilpirazoli.

I metodi più importanti per la sintesi dei derivati alchilici del pirazolo, trasformabili per ossidazione in acidi pirazolcarbonici, sono i seguenti:

1. *Azione delle idrazine sugli 1,3-dichetoni.* — I chetoni del tipo dell'acetilacetone si condensano facilmente con l'idrazina e con le idrazine sostituite dando alchilpirazoli. Dal benzoilacetone (39) e fenilidrazina si ottiene l'1,3-difenil-5-metilpirazolo (IV) secondo l'equazione:

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CO.C_6H_5 & & HC\!=\!\!=\!\!=C.C_6H_5 \\ | \qquad\quad + \; NH_2 & = & \qquad\qquad\qquad\qquad + \quad 2H_2O \\ CH_3.CO \qquad\quad | & & CH_3\,C \qquad N \\ \qquad\qquad HN.C_6H_5 & & \quad N.C_6H_5 \end{array}$$

IV.

Con l'idrazina il benzoilacetone genera il 3-metil 5-fenilpirazolo (40). Numerosi alchilpirazoli sono stati ottenuti anche dall'acetilacetone e dai suoi omologhi per azione delle idrazine (41).

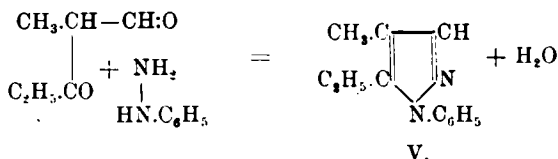
(35) v. *Pechmann, Burkard,* Ber., 33, 3590, 3594, 3597 (1900). (36) *Buchner, Heide,* Ber., 34, 345 (1901); 35, 31 (1902); *Buchner, Schröder,* Ber., 35, 782. (37) *Behagel, Buchner,* Ber., 35, 34 (1902). (38) *Buchner, Dessauer,* Ber., 26, 258 (1893). (39) *Fischer, Bülow,* Ber., 18, 2135 (1885); *Wieland,* Ber., 37, 1152 (1904); *Fransen,* J. prakt. Chem. [2], 76, 224 (1907); *Macbeth,* J. Chem. Soc., 123, 1122; Chem. Zentr., 1923, III, 1273. (40) *Knorr, Sjollema,* Ann., 279, 248 (1894). (41) *Knorr,* D. R. P. 74619; Ber., 20, 1104 (1887); *Claisen, Stylos,* Ber., 21, 1142, 1147 (1888); *Claisen, Roosen,* Ber., 24, 1893 (1891); *Balbiano, Severini,* questa Gazzetta, 23, I, 313 (1893); *Balbiano,* questa Gazzetta, 23, I, 323; *Zanetti,* questa Gazzetta, 23, II, 311, v. *Rothenburg,* Ber., 27, 1097 (1894); *Claisen,* Ann., 278, 261 (1894); *Claisen, Roosen,* Ann., 278, 274; *Knorr, Macdonald,* Ann., 279, 217, (1894); *Knorr,* Ann., 279, 232; *Knorr, Rosengarten,* Ann. 279, 237; *Knorr, Oettinger,* Ann., 279, 244; v. *Rothenburg,* J. prakt. Chem. [2], 52, 50 (1895); *Thiele, Dralle,* Ann., 302, 294 (1898); *Posner,* Ber., 34, 3973, 3980, 3983 (1901); *Mc. Connan,* Ber., 37, 3525 (1904); v. *Auwers, Broche,* Ber., 55, 3880 e seg. (1922).

Gli isonitrosoderivati degli 1,3-dichetoni forniscono con le idrazine nitrosoalchilpirazoli che per ossidazione con acido nitrico concentrato si trasformano in nitroalchilpirazoli [42].

I chetoni non saturi del tipo del benzalacetone, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, danno con fenilidrazina prodotti di condensazione analoghi all'idrazone $C_6H_5.CH:CH.C(:N.NH.C_6H_5).CH_3$, i quali per distillazione perdono due atomi di idrogeno e si trasformano in alchilpirazoli [43].

2. *Dalle chetoaldeidi ed idrazine* [44]. — Le chetoaldeidi, reagendo con le idrazine, eliminano due molecole di acqua e danno origine, come gli 1,3-dichetoni, ad alchilpirazoli. Cosi per esempio l'aldeide propionilpropionica fornisce con fenilidrazina l'1-fenil-4-metil-5-etilpirazolo (V):

$$\begin{array}{l} CH_3.CH-CH:O \\ \quad\;\, | \\ C_2H_5.CO \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ HN.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3.C \!=\! CH \\ C_2H_5.C \quad N \\ N.C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

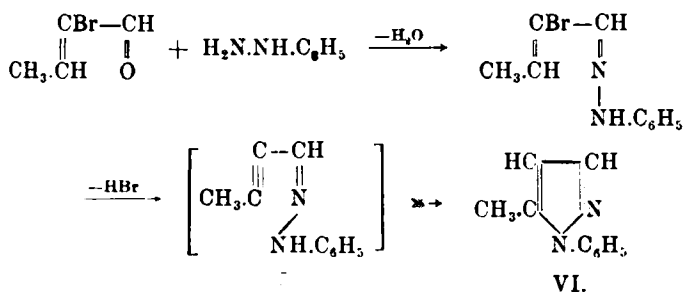
V.

3. *Gli idrazoni delle aldeidi e dei chetoni* forniscono alchilpirazoli, quando vengono riscaldati in tubo chiuso a 170-180° con un grande eccesso di anidride acetica. In queste condizioni il fenilidrazone dell'acetone [45] fornisce un dimetilfenilpirazolo bollente a 270° insieme ad una dimetilfenilpirazolina.

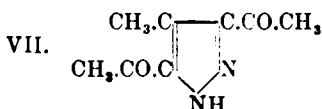
4. *Sulle aldeidi non sature α-bromurate* le idrazine reagiscono con eliminazione di acqua e di acido bromidrico, generando alchilpirazoli. L'aldeide α-bromocrotonica fornisce con fenilidrazina l'1-fenil-5-metilpirazolo (VI) secondo lo schema seguente [46]:

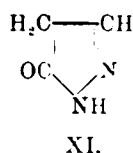
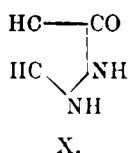
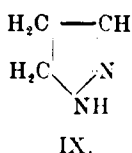
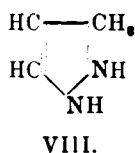
[42] *Wolff*, Ann., **325**, 191 (1902). [43] *Knorr*, Ber., **20**, 1097 (1887); ***Moureu***, ***Brachin***, Bull. soc. chim. [3], **31**, 170 (1904); **33**, 142 (1905). — **Sugli alchilacetilpirazoli ottenuti dall'ossimetilenacetilacetone ed idrazine e sulla loro trasformazione in acidi pirazolcarbonici vedi** *Claisen*, Ann., **295**, 301-324 (1897). [44] ***Claisen***, ***Fischer***, Ber., **21**, 1138 (1888); *Claisen*, *Stylos*, Ber., **21**, 1142, 1147, 1148; ***Claisen***, ***Meyerowitz***, Ber., **22**, 3273 (1889); *Claisen*, *Roosen*, Ber., **24**, 1888 (1891); v. ***Rothenburg***, Ber., **27**, 955 (1894); J. prakt. Chem. [2], **52**, 49 (1895); v. *Auwers*, ***Broche***, Ber., **55**, 3880 e seg. (1922). [45] *Friedel*, *Combes*, Bull. soc. chim. [3] **11**, 115 (1894). [46] *Vignier*, Compt. rend. **152**, 269 (1911); Ann. chim. (8], **28**, 430 (1913); v. *Auwers*, *Broche*, Ber. 55, 3889 (1922).

$$\begin{matrix} CBr-CH \\ \| \quad \| \\ CH_3.CH \quad O \end{matrix} + H_2N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CBr-CH \\ \| \quad \| \\ CH_3.CH \quad N \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{-HBr} \left[\begin{matrix} C-CH \\ \||| \quad \| \\ CH_3.C \quad N \\ / \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} \right] \rightarrow \begin{matrix} HC-CH \\ CH_3.C \quad N \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$$

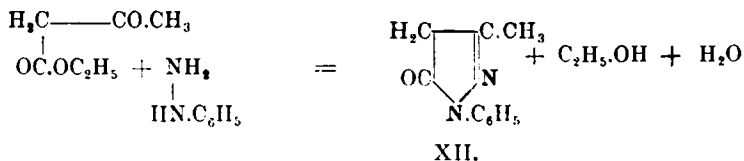
VI.

5. *Dalle diazoanidridi di Wolff.* — Questi corpi, come è stato detto a pag. 514, generano acidi acetopirazolcarbonici, quando reagiscono con gli eteri degli acidi β-chetonici; invece con gli 1,3-dichetonI forniscono alchilacetopirazoli che per ossidazione con permanganato si trasformano in acidi pirazolcarbonici ([47]). Così ad esempio condensando con acetilacetone la diazoanidride di questo dichetone, si genera il 4-metil-3,5-diacetilpirazolo (VII):

$$\text{VII.} \quad \begin{matrix} CH_3.C - C.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.C \quad N \\ NH \end{matrix}$$

6. *Dagli alchilpirazoloni.* — Sostituendo in uno dei due gruppi metilenici del diidropirazolo (VIII e IX) due atomi di idrogeno con un atomo di ossigeno, si perviene ad un composto carbonilico detto pirazolone, per cui sono possibili due forme isomere. Del 3-pirazolone, corrispondente alla formula X, si conoscono finora soltanto derivati alchilici ed arilici; il composto costituito secondo la formula XI, il 5-pirazolone, esiste invece sia allo stato libero, sia sotto forma di derivati:

$$\begin{matrix} HC-CH_2 \\ HC \quad NH \\ NH \\ \text{VIII.} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2C-CH \\ H_2C \quad N \\ NH \\ \text{IX.} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HC-CO \\ HC \quad NH \\ NH \\ \text{X.} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2C-CH \\ OC \quad N \\ NH \\ \text{XI.} \end{matrix}$$

Gli omologhi del 5 pirazolone si ottengono per azione delle idrazine primarie e delle idrazine secondarie simmetriche sugli eteri degli acidi β-chetonici. Così l'etere acetoacetico fornisce con la fenilidrazina l'1-fenil-3-metil-5-pirazolone (XII):

([47]) *Wolff*, Ann., **325**, 185-190 (1902).

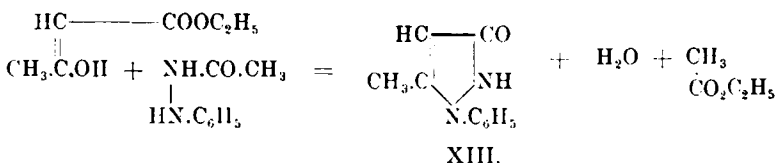
$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CO.CH_3 \\ \quad | \\ OC.OC_2H_5 + NH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad HN.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} H_2C\text{—}C.CH_3 \\ OC \quad N \\ N.C_6H_5 \end{array} + C_2H_5.OH + H_2O$$

XII.

In modo analogo reagiscono gli eteri alchilacetoacetici ([48]).

La metilazione offre poi un altro mezzo per trasformare i 5-pirazoloni in omologhi superiori.

Ai 3-pirazoloni si perviene applicando la reazione di Mayer-Michaelis ([49]), la quale consiste nel fare agire il tricloruro di fosforo sul miscuglio dell'etere di un acido β-chetonico e di una ab-acilfenilidrazina. I migliori rendimenti si ottengono ordinariamente impiegando la monoacetilfenilidrazina, che con l'etere acetoacetico (forma enolica) genera l'1-fenil-5-metil-3-pirazolone (XIII) secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} HC\text{———}COOC_2H_5 \\ \,\| \\ CH_3.C.OH + NH.CO.CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad HN.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} HC\text{—}CO \\ CH_3.C \quad NH \\ N.C_6H_5 \end{array} + H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

XIII.

Dalle acetiltolilidrazine ed etere acetoacetico sono stati ottenuti i corrispondenti tolilmetil-3-pirazoloni.

([48]) *Knorr*, Ber., **16**, 2597 (1883); Ber., **17**, 546, 2032 (1884); D. R. P. 26429, Ber., **17**, R. 149 (1884); *Knorr, Blank*, Ber., **17**, 2049 (1884); *Müller*, Ber., **19**, 1771 (1886); v. *Perger*, Ber., **19**, 2140 (1886); *Knorr*, Ann., **238**, 137-219 (1887); *Knorr, Klotz*, Ber., **20**, 2545 (1887); *Curtius, Jay*, J. prakt. Chem. [2], **39**, 52 (1889); *Michael*, J. Am. Chem Soc., **14**, 516 (1892); *Riedel*, D. R. P. 69930, Ber., **26**, R. 913 (1893); *Curtius*, J. prakt. Chem. [2], **50**, 510 (1894); v. *Rothenburg*, J. prakt. Chem. [2], **51**, 59; **52**, 37-54 (1895); *Höchster Farbwerke*, D. R. P. 92990; Chem Zentr., 1897, II, 967; *Michaelis, Rehn*, Ber., 33, 2598-2599 (1900); *Michaelis, Schwabe*, Ber., 33, 2607; *Michaelis, Voss, Greiss*, Ber., 34, 1307 (1901); *Bougert*, Compt. rend., **132**, 973 (1901); *Bouveault, Bougert*, Bull. soc. chim. [3], **27**, 1103, (1902); *Locquin*, Bull. soc. chim. [3], **31**, 760 (1904); *Torrey, Rafsky*, J. Am. Chem. Soc., **32**, 1489 (1910); *Wahlberg*, Ber., **44**, 2074 (1911); *Curtius*, J. prakt. Chem. [2], **85**, 37-77, 418 e 472 (1912); *Sommelet*, Compt. rend., **154**, 706 (1912); *Giua*, questa Gazzetta, 46, II, 61 (1916); v. *Konek, Mitterhauser*, Ber., **51**, 865 (1918); *Cherchi*, questa Gazzetta, 50, I, 120 (1920); *Sommelet*, Bull. soc. chim. [4], **29**, 553 (1921). ([49]) *Mayer*, Ber., 36, 717 (1903); *Michaelis*, Ann., **338**, 267-321 (1905); **350**, 288-329 (1906); 358, 127-182 (1908); **373**, 129-218 (1910).

Alchilpirazoloni si generano anche nell'azione delle idrazine primarie sugli acidi non saturi. Così per esempio l'idrazide dell'acido cinnamico, la cinnamilidrazina, sottoposta alla distillazione, si trasforma ([50]) sopra 300° nell'1,5-difenil-3-pirazolone (XIV).

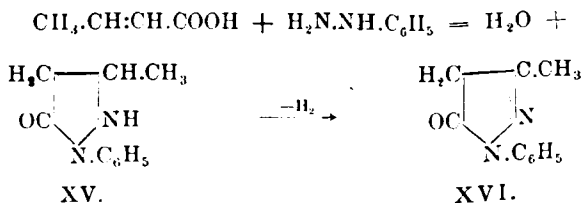
$$\begin{array}{ll} HC - & CO \\ \| & | \\ C_6H_5.CH & NH \\ & | \\ & HN.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ C_6H_5.C \quad NH \\ N.C_6H_5 \end{array} + H_2$$

XIV.

In altro modo procede la reazione con gli acidi non saturi della serie grassa, i quali con le idrazine forniscono ordinariamente omologhi del pirazolidone che per ossidazione con cloruro ferrico si trasformano in 5-pirazoloni ([51]). L'acido crotonico, per esempio, riscaldato con fenilidrazina a 125°, genera l'1-fenil-3-metil-5 pirazolidone (XV), che per ossidazione si trasforma nell'1-fenil-3-metil-5-pirazolone (XVI):

$$CH_3.CH{:}CH.COOH + H_2N.NH.C_6H_5 = H_2O +$$

$$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH.CH_3 \\ OC \quad NH \\ N.C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-H_2} \begin{array}{c} H_2C \text{---} C.CH_3 \\ OC \quad N \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

XV. XVI.

La trasformazione degli alchilpirazoloni in alchilpirazoli fu effettuata per la prima volta da Andreocci ([52]) mediante il pentasolfuro di fosforo a 200-210°; ma il metodo non ha importanza pratica, perchè i pirazoli risultano inquinati di prodotti secondari solforati che è difficile elimi-

([50]) *Knorr*, Ber., **20**, 1107 (1887). ([51]) *Knorr*, *Duden*, Ber., **25**, 759 (1892); *Lederer*, J. prakt. Chem. [2], **45**, 88-94 (1892); *Höchster Farbwerke*, D. R. P. 64444 Ber., **25**, Ref. 883 (1892); *Pfleger*, *Krauth*, D. R. P. 71253, Ber., **26**, Ref. 1024 (1893); *v. Rothenburg*, Ber., **26**, 2974 (1893); *Stolz*, Ber., **27**, 407 (1894); *v. Rothenburg*, Ber., **27**, 790; *Stolz*, Ber., **28**, 623 (1895); *Krauth*, D. R. P. 77174, Ber., **28**, Ref. 77 (1895); *Autenrieth*, Ber., **29**, 1653 (1895); *Fichter*, *Enzemayer*, *Uellenberg*, Ber., **33**, 494 (1900); *Fichter*, J. prakt. Chem., [2], **74**, 303-312 (1906); *Moureu*, *Lazennec*, Compt. rend., **142**, 1534; Bull. soc. chim. [3], **35**, 843 (1906). ([52]) Atti accad. Lincei, 1891, I, 269; *Knorr*, *Duden*, Ber., **26**, 109, 114 (1893).

nare. Con buon rendimento ed allo stato puro si ottengono invece in molti casi gli alchilpirazoli col metodo di Stoermer ([53]) che consiste nel riscaldare i C-alchilpirazoloni con tribromuro di fosforo in tubo chiuso a 180 200° per parecchie ore in presenza di fosforo giallo o di fosforo rosso.

Dagli alchilpirazoli ottenuti coi metodi sopramenzionati si possono ottenere omologhi superiori per mezzo della alchilizzazione ([54]).

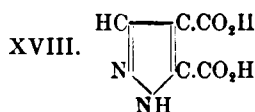
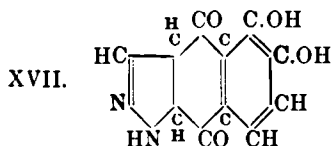
Trasformazione degli alchilpirazoli in acidi pirazolcarbonici. — Le catene laterali alifatiche che negli omologhi del pirazolo sono legate direttamente agli atomi di carbonio costituenti il nucleo fondamentale, vengono facilmente ossidate e trasformate in altrettanti gruppi carbossilici analogamente a quanto avviene negli omologhi del benzolo, della piridina, della chinolina e di altri composti eterociclici. Con questo metodo sono stati preparati molti acidi mono-, di- e tricarbonici del pirazolo. Come ossidante è stato finora impiegato quasi sempre il permanganato potassico in soluzione alcalina diluita; per effettuare l'ossidazione si riscalda la massa o a b. m. oppure fino all'ebullizione a ricadere. Anche gli alchili degli acidi pirazolcarbonici si trasformano in carbossili per azione del permanganato e così è possibile ottenere da un acido monocarbonico un acido di- o tricarbonico ([55]).

Nella ossidazione dei C fenilpirazoli il nucleo pirazolico, più debole del nucleo benzolico, viene completamente distrutto con formazione di acido benzoico. Se però, prima della ossidazione, si indebolisce la resistenza del nucleo benzolico, è possibile ottenere acidi carbopirazolici anche dai fenilpirazoli. A tale scopo si introduce nel fenile dapprima un nitrogruppo trattando il fenilpirazolo con acido nitrico, si trasforma poi il nitroderivato in un amidofenilpirazolo, che, trattato con permanganato potassico e carbonato sodico prima a freddo, poi

([53]) Ber., **36**, 3988 (1903); *Stoermer, Martinsen*, Ann., **352**, 322 (1907). ([54]) *Balbiano, Marchetti*, questa Gazzetta, **23**, I, 485 (1893); *Knorr*, Ann. **279**, 230 (1894); *Rojahn*, Ber., **55**, 2959 (1922); *Auwers, Broche*. Ber., **55**, 3880. ([55]) *Knorr, Laubmann*, Ber., **22**, 175-179 (1889); *Balbiano*, Ber., **23**, 1448 (1890); *Balbiano*, questa Gazzetta, **20**, 466 (1890); *Marchetti*, questa Gazzetta, **22**, II, 359 (1892); *Balbiano, Severini*, Atti accad. Lincei [5], **1**, II. 195 (1892); questa Gazzetta, **23**, I, 309, **354**. (1893); *Balbiano, Marchetti*, questa Gazzetta, **23**, I. 490 (1893); *Claisen, Roosen*, Ann., **278**, 261-296 (1894); *Knorr*, Ann.. **279**, 188-256 (1894); v. *Rothenburg*, Ber., **27**, 955, 1097 (1894). *Knorr*. Ber., **28**. 688 (1895); v. *Rothenburg*, J. prakt. Chem. [2], **52**, 46-48 (1895); *Claisen*, Ann.. **295**, 301-324 (1897); *Balbiano*, questa Gazzetta, **28**, I, 382 (1898); *Jowett. Potter*, Proceedings, **19**. 56; J. Chem. Soc., **83**, 469; Chem. Zentr., 1903. I, 931, 1143; *Castellana*, Atti accad. Lincei [5], **16**, I, 767, 773, (1907).

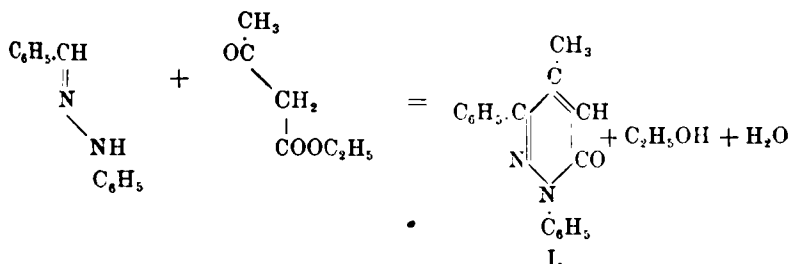
a b. m., fornisce il corrispondente acido pirazolcarbonico ([56]). Anche la presenza di gruppi carbonilici agevola la distruzione del nucleo benzolico. Così il diossidichetonafto diidropirazolo (XVII) che sotto forma di derivato diacetilico si ottiene per azione del diazometano sulla diacetilnaftazarina ([57]), fornisce l'acido 4,5-pirazoldicarbonico (XVIII), quando si tratta il suo derivato triacetilico con permanganato in soluzione alcalina, o meglio quando si riscalda all'ebullizione il triacetato con acido nitrico al 13-15 %.

XVII. HC, N, HN; H C, CO, C.OH; C.OH; CH; H C, CO, CH

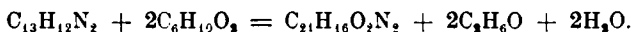
XVIII. HC—C.CO_2H; N, C.CO_2H; NH

C) La deidrocondensazione degli aldeidrazoni con l'etere acetoacetico.

Parecchi anni or sono ebbi occasione di constatare che per la sintesi dei derivati del piridazone, sui quali mi proponevo di intraprendere delle ricerche sistematiche con obbiettivi di varia natura, mancava un metodo pratico di applicazione generale. Un tale metodo poteva essere offerto dalla reazione fra gli idrazoni delle aldeidi e gli eteri degli acidi β-chetonici; questi corpi, condensandosi con eliminazione di una molecola d'acqua e di una molecola di alcool, avrebbero dovuto dare origine ad omologhi del piridazone. Così ad esempio per azione dell'etere acetoacetico sul fenilidrazone dell'aldeide benzoica era da prevedersi la formazione di un *metildifenilpiridazone* (I) secondo la seguente equazione:

$$C_6H_5.CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 = C_6H_5.C\langle CH{=}C(CH_3), CH{:}CO, N{=}N(C_6H_5) \rangle + C_2H_5OH + H_2O$$

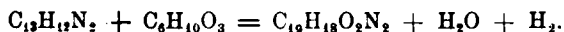
I.

([56]) *Behagel, Buchner*, Ber., 35, 35 (1902); *Buchner, Hachumian*, Ber., 35, 37.
([57]) v. *Pechmann, Seel*, Ber., 32, 2292 (1899).

Le prime esperienze dimostrarono che, riscaldando un miscuglio in parti eguali dei due corpi sopramenzionati in bagno di paraffina a 195-205° per tre ore, avveniva realmente una reazione, dappoichè dalla massa oleosa rossastra si separava lentamente per raffreddamento una sostanza cristallina, bianca che venne liberata dalla parte oleosa per trattamento con alcool freddo, in cui i cristalli erano quasi insolubili. Questo corpo si separava dall'alcool bollente in laminette bianche di splendore madreperlaceo, fusibili a 140°, insolubiii in acqua, solubili in etere, ligroina, alcool amilico, solubilissime in etere acetico, benzolo e cloroformio. Le analisi e la determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico dimostrarono che a questa sostanza compete la formola $C_{21}H_{16}O_2N_2$. La sua formazione si può interpretare ammettendo che una molecola di idrazone reagisca con due molecole di etere acetoacetico eliminando due molecole di acqua e due molecole di alcool secondo l'equazione

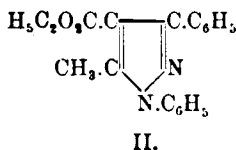
$$C_{13}H_{12}N_2 + 2C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{16}O_2N_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O.$$

Il prodotto fusibile a 140° era insolubile in acido cloridrico conc. anche a caldo; si scioglieva bene anche a freddo in acido solforico conc. con intensa colorazione rossa; forniva per prolungata ebullizione con soluzione conc. di potassa caustica uu composto bianco, cristallino, fusibile a 112 113° e per azione del bromo in soluzione cloroformica a temperatura ordinaria un derivato bromurato fusibile a 160°, che dall'alcool cristallizzava in bellissimi aghi lunghi e bianchi, contenenti 20,5 % di bromo.

Avendo esaurito la prima porzione di prodotto fusibile a 140° e desiderando approfondirne lo studio allo scopo di chiarirne la costituzione, intrapresi la preparazione di nuovo materiale seguendo le precedenti indicazioni, impiegando però un nuovo campione di etere acetoacetico proveniente anch'esso dalla fabbrica di Kahlbaum. Ma con mia grandissima sorpresa non fu più possibile riottenere la sostanza fusibile a 140°. In tutte le numerose esperienze, eseguite col nuovo campione di etere acetoacetico, il benzalfenilidrazone rimaneva sempre inalterato e, dopo il riscaldamento a 200°, veniva ricuperato col suo punto di fusione 151-156°. Si constatò inoltre che i fenilidrazoni delle aldeidi nitrobenzoiche meta e para e dell'aldeide salicilica, come anche il p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica, riscaldati con etere acetoacetico a circa 200°, rimanevano inalterati, oppure subivano una profonda resinificazione.

Pensai allora di fare agire l'etere acetoacetico sugii aldeidrazoni in presenza di un disidratante e scelsi come tale il cloruro di zinco che si rivelò subito assai efficace. In presenza di questo corpo tutti gli idrazoni sopracitati reagivano energicamente con etere acetoacetico già a 130 135° con vivo sviluppo di gas e formazione di composti ben cristallizzati. Dal prodotto della reazione fra l'etere acetoacetico e l'idrazone dell'aldeide benzoica venne isolata una sostanza che dall'alcool si separava in bei cristalli bianchi fusibili a 105°. Questo punto di fusione ed i risultati della combustione che condussero alla formula $C_{19}H_{18}O_2N_2$, dimostrarono che *la nuova sostanza era completamente diversa da quella fusibile a 140°*, ottenuta precedentemente a 200° senza il disidratante e che essa costituiva un prodotto di deidrocondensazione formatosi per azione di una molecola di etere acetoacetico sopra una molecola di idrazone con eliminazione di una molecola d'acqua e di due atomi di idrogeno secondo l'equazione:

$$C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{19}H_{18}O_2N_2 + H_2O + H_2.$$

Il composto fusibile a 105° venne riconosciuto identico all'*etere etilico dell'acido 1,3-difenil-5-metilpirazol-4-carbonico* (II) che si forma, come è stato detto a pag. 504, per azione della fenilidrazina sull'etere benzalacetoacetico [58].

```
H5C2O2C.C=====C.C6H5
        ||     ||
  CH3.C       N
        \   /
        N.C6H5
```

II.

La chiusura del nucleo pirazolico nella deidrocondensazione dell'etere acetoacetico col benzalfenilidrazone può avvenire in due modi e può condurre a due derivati di costituzione differente secondo che alla formazione dell'acqua prende parte, insieme ad uno dei due atomi di idrogeno del gruppo metilenico dell'etere, l'atomo di idrogeno immidico, oppure l'atomo di idrogeno metinico dell'idrazone. Queste due possibilità sono espresse dagli schemi seguenti:

[58] *Knorr, Blank*, Ber., 18, 932 (1885).

A)

$H_5C_2O_2C.C(H)(H)$ — $CH_3.C\,O$ + $H\,C.C_6H_5 = N - H\,N.C_6H_5$ = $H_5C_2O_2C.C$—$C.C_6H_5$, $CH_3.C$, N, $N.C_6H_5$ + H_2O + H_2

B)

$CH_3.C\,O$ — $H_5C_2O_2C.C(H)(H)$ + $H\,C.C_6H_5 = N - H\,N.C_6H_5$ = $CH_3.C$—$C.C_6H_5$, $H_5C_2O_2C.C$, N, $N.C_6H_5$ + H_2O + H_2

La costituzione del composto formatosi dimostra che la reazione procede nel senso indicato dallo schema A. Ciò è confermato dai risultati delle esperienze con l'idrazone dell'aldeide salicilica, il quale, riscaldato con etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, fornisce, per eliminazione di una molecola di acqna, di una molecola di alcool e di due atomi di idrogeno, il lattone di un acido fenilmetilossifenilpirazolcarbonico. Ora la formazione del lattone dimostra che nell'acido l'ossifenile ed il carbossile si trovano rispettivamente nelle posizioni 3 e 4 del nucleo pirazolico. La reazione fra l'ortoossibenzalfenilidrazone e l'etere acetoacetico procede dunque in due fasi; dapprima (schema C) si forma per deidrocondensazione l'etere etilico dell'acido 1-fenil-3-(o-ossifenil)-5-metilpirazol-4-carbonico (III); in una seconda fase (schema D) questo etere perde una molecola di alcool e genera il lattone corrispondente (IV).

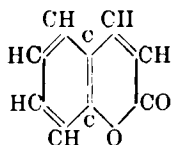
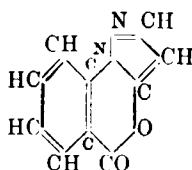
C) $H_5C_2O_2C.CH_2 - CH_3.CO$ + $HC.C_6H_4.OH = N - HN.C_6H_5$ = $H_5C_2O_2C.C$—$C.C_6H_4.OH$, $CH_3.C$, N, $N.C_6H_5$ (III.) + H_2O + H_2

D) N, $N.C_6H_5$, C, $C.CH_3$, C, CO, $O.C_2H_5$, CH, HC, C, HC, C, CH, OH $\xrightarrow{-C_2H_5OH}$ N, $N.C_6H_5$, C, $C.CH_3$, C, CO, O, CH, HC, C, HC, C, CH (IV)

Dal lattone, per azione della potassa alcoolica, si genera un sale potassico, da cui con acido cloridrico si ottiene allo stato libero l'acido 1-fenil-3-(o-ossifenil)-5-metilpirazol-4-carbonico. Riscaldando questo acido a circa 200°, oppure sottoponendolo all'azione del cloruro di benzoile a b. m., si elimina una molecola di acqua e si rigenera il lattone. In questo corpo, come si scorge dalla formula IV., il nucleo pirazolico trovasi condensato con quello della cumarina (V.). Ai composti così costituiti si potrebbe assegnare il nome di *pirazocumarine;* al lattone sopracitato, che è l'unico rappresentante finora noto di questa nuova classe di composti eterociclici, spetta secondo la formula IV. il nome di 1-fenil-5-metilpirazocumarina. Fra i composti eterociclici a nuclei condensati, quelli che hanno maggiore analogia di costituzione con le pirazocumarine, sono i derivati del pirazoisocumarazone (VI.) ottenuti in vario modo da Michaelis [59].

CH C CH
HC CH
HC CO
CH C O

V.

N CH
CH N C CH
HC C
HC O
CH C CO

VI.

All'azione dell'etere acetoacetico è stato sottoposto un numero rilevante di fenilidrazoni di aldeidi alifatiche ed aromatiche; ad eccezione dei fenilidrazoni delle aldeidi acetica e propionica, molto sensibili all'azione resinificante del cloruro di zinco, tutti i composti finora studiati hanno reagito in modo normale, ed hanno fornito i seguenti acidi pirazolcarbonici, che sono stati ottenuti prima allo stato di etere etilico e poi, per saponificazione, allo stato libero:

1° *Acido 1-fenil-3-enantil-5-metilpirazol-4-carbonico* (VII.), dal fenilidrazone dell'aldeide enantica; P. di F. 100-101°. — *Etere etilico* incristallizzabile.

2° *Acido 1, 3-difenil-5-metilpirazol-4-carbonico* dal fenilidrazone dell'aldeide benzoica; P. di F. 194°. — *Etere etilico,* $C_{19}H_{18}O_2N_2$ (II. v. pag. 525); P. di F. 105° (Knorr e Blank 110°).

3° *Acido 1 fenil-3-(m-nitrofenil)-5-metilpirazol-4-carbonico* (VIII.), dal fenilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica; P. di F. 207-208°. — *Etere etilico,* $C_{19}H_{17}O_4N_3$; P. di F. 105,5-106°,5.

(59) *Michaelis, Eisenschmidt,* Ber., 37, 2228 (1904); *Michaelis,* Ann., 373, 129 (1910).

4° *Acido 1-fenil-3-(p-nitrofenil)-5-metilpirazol-4-carbonico* (VIII.) dal fenilidrazone dell'aldeide p nitrobenzoica; P. di F. 209,5-210°. — *Etere etilico*, $C_{19}H_{17}O_4N_3$; P. di F. 107-108°.

5° *Lattone dell'acido 1-fenil-3-(o-ossifenil)-5-metilpirazol-4-carbonico (1-fenil-5-metilpirazocumarina)* (IV. v. pag. 526), dal fenilidrazone dell'aldeide salicilica; P. di F. 182-183°.

6° *Acido 1-fenil-3 (o ossifenil) 5 metilpirazol-4-carbonico* (IX.), dal precedente lattone con potassa alcoolica; P. di F. circa 160° con decomposizione.

7° *Acido 1-fenil-3 anisil-5 metilpirazol 4-carbonico* (X.), dal fenilidrazone dell'aldeide anisica; P. di F. 177-178°. — *Etere etilico*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$; P. di F. 88-89°.

8° *Acido 1-fenil-3-piperonil-5 metilpirazol 4 carbonico* (XI.), dal fenilidrazone del piperonale; P. di F. 203 201°. — *Etere etilico*, $C_{20}H_{18}O_4N_2$; P. di F. 97 98°.

9° *Acido 1-(p tolil)-3-fenil-5 metilpirazol 4 carbonico* (XII.), dal p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica; P. di F. 202-203°. — *Etere etilico*, $C_{20}H_{20}O_2N_2$; P. di F. 94 95°.

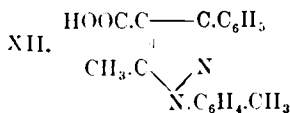
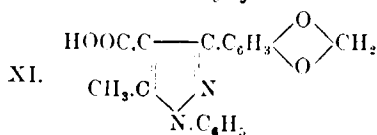
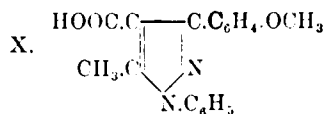
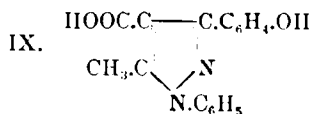
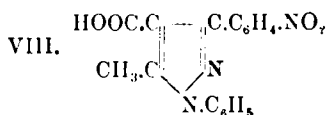
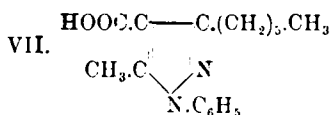
VII. $HOOC.C$——$C.(CH_2)_5.CH_3$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_5$

VIII. $HOOC.C$——$C.C_6H_4.NO_2$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_5$

IX. $HOOC.C$——$C.C_6H_4.OH$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_5$

X. $HOOC.C$——$C.C_6H_4.OCH_3$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_5$

XI. $HOOC.C$——$C.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_5$

XII. $HOOC.C$——$C.C_6H_5$ / $CH_3.C$ N / $N.C_6H_4.CH_3$

Tecnica del metodo. La reazione fra l'etere acetoacetico e gli idrazoni si compie a temperature situate fra 120 e 135° sempre con vivo sviluppo di gas che diviene più lento verso la fine della reazione. Poichè il cloruro di zinco ha sugli idrazoni un'azione resinificante molto pronunziata, è necessario ridurre per quanto è possibile la durata del riscaldamento; e perciò si impiegavano per ogni preparazione non più di dieci grammi di idrazone perfettamente secco. Questo viene introdotto in un palloncino da 50 cc. munito di canna ascendente, vi si versa poi l'etere acetoacetico in leggiero eccesso e nel miscuglio si

getta in ultimo un pezzettino di cloruro di zinco fuso (gr. 0,1–0,2). Si riscalda il tutto in un bagno di paraffina o di acido solforico, avendo cura di agitare la massa, quando è tutta fusa. Finita la reazione, si aggiunge alla massa oleosa ancora calda un egual volume di alcool, si agita fino ad avere un liquido uniforme e si versa in un beker o in una bevuta. Ordinariamente il prodotto della reazione, costituito dall'etere etilico di un acido pirazolcarbonico, si separa cristallino e spesso la soluzione alcoolica si rapprende dopo alcune ore in una densa poltiglia di cristalli. Questi vengono filtrati alla pompa, lavati sul filtro con poco alcool freddo e purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente.

I migliori rendimenti si hanno, quando l'idrazone resiste all'azione resinificante del cloruro di zinco e l'etere che si forma è poco solubile in alcool; se esso è invece molto solubile e risulta inquinato da troppa resina, non cristallizza e dalla soluziove alcoolica, abbandonata all'evaporazione spontanea, si separa nuovamente allo stato di massa amorfa e semisolida. In questi casi, finita la reazione, si scioglie la massa oleosa ancora calda in poco alcool, si versa la soluzione in un pallone, si distilla il solvente, si sottopone il residuo alla distillazione in corrente di vapore per liberarlo dall'eccesso di etere acetoacetico e si cerca poi di estrarre il prodotto della reazione dalla massa amorfa e pastosa mediante un solvente che a caldo sciolga l'etere formatosi, lasciando indisciolta la resina. A tale scopo si prestano bene la ligroina bollente sotto 100° e l'alcool diluito con egual volume di acqua. Dalle soluzioni così ottenute si separa ordinariamente per raffreddamento dapprima della resina che viene eliminata per filtrazione e dal filtrato cristallizza poi lentamente l'etere pirazolico. Se nemmeno per questa via si riesce ad isolare una sostanza cristallina, si sottopone il prodotto grezzo direttamente alla saponificazione allo scopo di ottenere allo stato libero l'acido pirazolcarbonico; bisogna però tenere presente che talvolta la saponificazione dell'etere non dà buoni risultati, quando si parte da prodotto inquinato da resina.

La saponificazione si può effettuare riscaldando l'etere etilico a b. m. o con potassa alcoolica al 10 % oppure con acido solforico concentrato. Per isolare l'acido pirazolcarbonico si diluisce nel primo caso il liquido alcalino con acqua, si eliminano per filtrazione o mediante un'estrazione con etere le impurezze che eventualmente si separano, si acidifica con acido cloridrico diluito e si cristallizza poi da un solvente adatto l'acido libero che precipita. Quando si fa la saponificazione con acido solforico, si versa dopo il raffreddamento il liquido oleoso in molta acqua, si filtra l'acido pirazolcarbonico che precipita quasi sempre

in fiocchi e si ridiscioglie il precipitato in carbonato sodico. Dalla soluzione del sale sodico, liberata per filtrazione dalla parte rimasta eventualmente indisciolta, si riprecipita con acido cloridrico l'acido pirazolcarbonico che viene purificato per cristallizzazione.

***

I risultati comunicati in questa memoria e quelli forniti dalle esperienze con l'etere benzoilacetico, sui quali riferirò in una prossima nota, dimostrano che la deidrocondensazione degli eteri degli acidi β-chetonici con gli idrazoni delle aldeidi aromatiche costituisce un nuovo metodo generale per la sintesi diretta degli acidi pirazolcarbonici e che tale metodo per la sua tecnica relativamente semplice, per il numero enorme di composti, cui può condurre, e per la grande accessibilità dei prodotti di partenza, occupa uno dei primi posti fra quelli finora noti e sopra menzionati. Come ho già fatto rilevare, i composti pirazolici che si generano nella deidrocondensazione, sono identici a quelli che si possono ottenere per azione delle idrazine sugli eteri alchiliden-e benzilidenacetoacetici ed isomeri di quelli che le stesse idrazine forniscono con gli eteri acilacetoacetici. Ma queste due reazioni, scoperte da Knorr e Blank (v. pag. 504), sono state finora applicate alla preparazione di un numero molto limitato di acidi pirazolcarbonici, perchè le sostanze, da cui si deve partire per effettuare la sintesi, sono poco accessibili. Invece gii aldeidrazoni, sul cui impiego si basa il nuovo metodo, sono, come è noto, composti relativamente poco costosi, che si preparano in modo semplicissimo mescolando la soluzione alcoolica di una idrazina con quella di un'aldeide.

L'unico inconveniente che presenta il metodo qui descritto e che talvolta riduce considerevolmente il rendimento in acido pirazolcarbonico, consiste nell'azione resinificante che il cloruro di zinco esercita sugli aldeidrazoni e forse anche sui prodotti della reazione nel momento in cui si formano. I tentativi finora fatti per sostituire il cloruro di zinco con altri disidratanti sono rimasti infruttuosi, ma le esperienze in proposito verranno continuate [60].

[60] E' degno di nota il fatto che impiegando eteri β-chetonici ridistillati di fresco si ottengono talvolta rendimenti più scarsi. Per quanto riguarda l'impiego di altri disidratanti noto che con l'acido fosforico si sono ottenuti risultati completamente diversi che faranno oggetto di una prossima nota.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione coi Dottori G. Lazzarini ed S. D'Urso).

1. *Acido 1-fenil 3-enantil-5-metilpirazol-4-carbonico* (VII).

Gr. 10 di fenilidrazone dell'aldeide enantica e gr. 10 di etere acetoacetico vennero riscaldati in presenza di cloruro di zinco. La reazione si iniziò verso i 90° con sviluppo di gas che divenne più intenso a 110° e dopo circa un quarto d'ora cominciò a diminuire; se però si eleva latemperatura sopra i 110°, lo sviluppo gassoso ricomincia più vivo e seguita così per parecchie ore. Dopo alcuni saggi si trovò conveniente mantenere la massa per circa mezz'ora a 115-120°. Il prodotto della reazione si presentava dopo il raffreddamento come una massa sciropposa, limpida e colorata in giallo arancio; da essa non fu possibile isolare un composto cristallizzato e pertanto si procedette alla saponificazione previa eliminazione dell'eccesso di etere acetoacetico mediante la distillazione con vapor d'acqua.

La saponificazione fu fatta riscaldando la massa amorfa per circa due ore con potassa alcoolica al 10 %. Versato il liquido alcalino in molta acqua, precipitò della resina che venne estratta con etere. Nel liquido acquoso si fece gorgogliare una corrente d'aria per scacciare l'etere e poi si acidificò con acido cloridrico diluito. Dal liquido, dapprima lattiginoso, si separò lentamente una massa resinosa che venne sciolta in ligroina bollente. Da questa soluzione si depositò dapprima nuovamente della resina che venne eliminata per filtrazione e dal filtrato cristallizzò lentamente in mammelloni l'acido pirazolcarbonico. Purificato per ripetute cristallizzazioni dalla ligroina, esso diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. % N: 9,92.

per $C_{17}H_{22}O_2N_2$ calc. : 9,79.

L'acido fenilenantilmetilpirazolcarbonico fonde a 100-101° con sviluppo di gas: si scioglie bene in alcool anche diluito, è solubilissimo in etere, benzolo, acetone e cloroformio, è poco solubile nella ligroina, da cui si separa in aghi giallognoli riuniti a ciuffi. Il rendimento è assai scarso, perchè, come abbiamo già fatto rilevare, gli idrazoni delle aldeidi alifatiche vengono facilmente resinificati dal cloruro di zinco.

2. *Acido 1, 3-difenil-5-metilpirazol-4-carbonico* (II).

L'*etere etilico* di questo acido, ottenuto per la prima volta da L. Knorr ed A. Blank (loc. cit.) per azione della fenilidrazina sull'etere acetobenzalacetico, si può preparare in modo più semplice per azione dell'etere acetoacetico sul benzalfenilidrazone. Si riscalda a tale scopo un miscuglio di 10 gr. d'idrazone e 10 gr. di etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco per circa due ore a 125-130°. Verso 110° l'idrazone incomincia a sciogliersi; contemporaneamente si inizia uno sviluppo di gas che diviene verso i 125° assai vivo. La reazione si mantiene intensa per circa mezz'ora, poi diminuisce rapidamente. Dopo il raffreddamento si ottiene una massa rossastra, semisolida, limpida ed amorfa, che a contatto dell'alcool si trasforma lentamente in una poltiglia di cristalli. Per la purificazione del prodotto conviene aggiungere alla massa ancora calda e fluida un egual volume di alcool e riscaldare fino ad avere una massa uniforme, la quale dopo 24 ore si trasforma in una densa poltiglia di cristalli. Si filtra alla pompa, si lava ripetutamente con alcool e si cristallizza dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

La composizione della sostanza corrisponde a quella dell'etere etilico di un acido metildifenilpirazolcarbonico. Infatti:

trov. % C 74,88; 74,84; H 6,06, 6,08; N 9,18, 9,14.
per $C_{19}H_{18}O_2N_2$ calc. 74,51 ; 5,88; 9,12.

I risultati delle analisi, la solubilità del composto e la sua proprietà di fornire per saponificazione un acido $C_{17}H_{14}O_2N_2$ fusibile a 194° dimostrano che il prodotto di condensazione è identico all'*etere etilico dell'acido 1, 3 difenil 5 metilpirazol-4-carbonico* di Knorr e Blank. Una discordanza fu osservata soltanto per il punto di fusione che fu trovato 110° da Knorr e Blank, mentre noi osservammo 105°. La temperatura non ha influenza sull'andamento della reazione sopradescritta; infatti riscaldando il miscuglio di idrazone, etere acetoacetico e cloruro di zinco a 200-205° si ebbe lo stesso prodotto, ma con minore rendimento.

Per ottenere l'acido libero si riscalda l'etere a b. m. con potassa alcoolica al 10 % fino a tanto che la soluzione alcoolica non precipita più per aggiunta di acqua; impiegando un grammo di etere la reazione è completa dopo circa due ore di riscaldamento. Si diluisce con acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito, si filtra, si lava il precipitato con acqua e si cristallizza dall'alcool al 50 %. La sostanza fondeva dopo ripetute cristallizzazioni a 193-194° con sviluppo di gas e presen-

tava tutti i caratteri di solubilità descritti da Knorr e Blank per l'*acido 1, 3-difenil 5-metilpirazol-4-carbonico.* I risultati dell'analisi confermarono l'identità. Infatti:

trov. % C 73,51; H 5,06; N 10,10.
per $C_{17}H_{14}O_2N_2$ calc. 73,38; 5,04; 10,07.

La saponificazione ha luogo anche per azione del sodio metallico sulla soluzione alcoolica bollente dell'etere; il prodotto di questa reazione fondeva esattamente a 193-194° con sviluppo di gas ed aveva tutte le proprietà dell'acido.

3. *Acido 1-fenil-3-(m-nitrofenil)-5-metilpirazol-4-carbonico* (VIII).

L'etere etilico di questo acido si forma nella condensazione del m-nitrobenzalfenilidrazone con l'etere acetoacetico. Si riscalda un miscuglio di 10 gr. di m-nitroidrazone e 10 gr. di etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco per due ore a 130-135°, si diluisce la massa ancora calda con un egual volume di alcool e si versa in un bicchiere. Dopo alcune ore il tutto si rapprende in una poltiglia di cristalli. Si filtra alla pompa, si lava sul filtro ripetutamente con alcool fino ad avere una massa colorata leggermente in giallo e si cristallizza il prodotto dall'alcool fino a punto di fusione costante. La composizione fu confermata dai seguenti risultati dell'analisi:

trov. % C 64,85; H 4,75; N 12.00.
per $C_{19}H_{17}O_4N_3$ calc. 64,95; 4,84; 11,96.

L'etere fonde a 105,5-106°,5. È insolubile in acqua, poco solubile in ligroina, solubile in alcool, etere, alcool amilico, solubilissimo in benzolo, etere acetico e cloroformio; dall'alcool si separa in aghi sottili ed incolori; si scioglie a freddo negli acidi solforico e cloridrico concentrati e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua. Riscaldato a b. m. con acido solforico concentrato, si saponifica; la saponificazione è completa, quando per aggiunta di acqua alla soluzione acida si ottiene un precipitato completamente solubile in potassa caustica. Per isolare l'acido si diluisce la soluzione solforica con molta acqua, si filtra, si lava alla pompa con acqua e si cristallizza il prodotto prima dall'alcool e poi da molto benzolo bollente, in cui l'acido è poco solubile. Per raffreddamento si separano degli aghi bianchi sottilissimi, riuniti in grandi rosette. Questi cristalli contengono benzolo di cristallizzazione, come dimostrano i seguenti risultati dell'analisi:

trov. % C 64,8, 65.0; H 4,4, 4,4; N 12,6.
per $3C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$ calc. 65,3; 4,2; 12,0.

Il prodotto cristallizzato dal benzolo diede all'analisi dopo una ricristallizzazione dall'alcool numeri normali:

trov. °/₀ C 63.19; H 4,09; N 13,15.

per $C_{17}H_{13}O_4N_3$ calc. 63,15; 4,02; 13.

L'*acido 1-fenil-3-(m-nitrofenil)-5 metilpirazol-4-carbonico* fonde a 207-208° con sviluppo di gas; è insolubile in acqua ed in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è quasi insolubile a freddo in benzolo, pochissimo solubile a caldo, si scioglie abbastanza bene a caldo in alcool, è poco solubile in etere, si scioglie bene in cloroformio anche a freddo.

4. *Acido 1-fenil-3-(p-nitrofenil) 5-metilpirazol-4 carbonico* (VIII).

Per la preparazione e per la purificazione dell'*etere etilico* di questo acido si segue lo stesso metodo indicato nel capitolo precedente; però si è trovato necessario riscaldare il miscuglio di 10 gr. di fenilidrazone dell'aldeide p-nitrobenzoica e di 10 gr. di etere acetoacetico per tre ore a 130-135°; riscaldando soltanto per due ore rimaneva dell'idrazone inalterato. L'etere, cristallizzato ripetutamente dall'alcool fino a punto di fusione costante, diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. °/₀ C 64,87; H 4,92; N 11,93.

per $C_{19}H_{17}O_4N_3$ calc. 64,95; 4,84; 11,96.

L'etere cristallizza dall'alcool in piccoli aghi gialli fusibili a 107-108°, è insolubile in acqua ed in ligroina a freddo, è poco solubile in alcool freddo ed in etere, si scioglie bene in alcool caldo, in acetone ed in cloroformio anche a freddo.

Per saponificazione con acido solforico concentrato a b. m. si ebbe l'*acido libero* che fu purificato come il m-derivato ricristallizzandolo dapprima dall'alcool e poi dal benzolo bollente, in cui anch'esso è pochissimo solubile anche a caldo. Il prodotto si separava dal benzolo in aghi bianchi, sottili, riuniti a ciuffi che fondevano dopo due cristallizzazioni a 209,5-210° con sviluppo di gas. Anche questi cristalli contenevano benzolo di cristallizzazione; all'analisi si ebbero infatti i seguenti risultati:

trov. °/₀ C 65,08; H 4,44; N 12,2.

per $3C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$ calc. 65,3; 4,2; 12.

A differenza del m-nitroacido questo paraderivato non perde completamente il benzolo di cristallizzazione, quando viene ricristallizzato dall'alcool. Il paranitroacido è insolubile in acqua a freddo, pochissimo solubile a caldo, è quasi insolubile in ligroina tanto a freddo

quanto a caldo, è poco solubile in etere ed in alcool a freddo, si scioglie bene a caldo nell'alcool ed è molto solubile in acetone.

5. *Lattone dell'acido 1-fenil-3-(o-ossifenil)-5-metilpirazol-4 carbonico (1-fenil-5-metilpirazocumarina)* (IV).

Questo composto si ottiene riscaldando un miscuglio di 10 gr. di fenilidrazone dell'aldeide salicilica e 10 gr. di etere acetoacetico per circa un'ora a 130-135° in presenza di cloruro di zinco. Verso 120° la massa si liquefà completamente e a 130° incomincia un forte sviluppo di gas che dopo circa mezz'ora diminuisce di intensità. Il prodotto della reazione che si presenta come una massa semisolida, amorfa, rosso-bruna, viene mescolato ancora caldo con egual volume di alcool e riscaldato a b. m. fino ad avere un liquido uniforme. Questa soluzione versata in un bicchiere e lasciata a sè, si rapprende dopo alcune ore quasi completamente in una poltiglia di piccoli cristalli. Si filtra alla pompa, si lava ripetutamente con alcool e si ricristaliizza il prodotto quasi bianco dall'alcool.

La sostanza dopo un paic di cristallizzazioni dall'alcool fondeva a 178-180°; dopo cinque cristallizzazioni dall'alcool si raggiunse il punto di fusione costante 182-183°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

		C	H	N
	trov. °/₀	74,12, 74,18;	4,38, 4,65;	10,34.
per $C_{17}H_{12}O_2N_2$	calc.	73,91;	4,35;	10,14.

La fenilmetilpirazocumarina cristallizza dall'alcool in aghi bianchi finissimi; è quasi insolubile in acqua a freddo, pochissimo solubile in acqua bollente ed in ligroina; è poco solubile in alcool freddo, si scioglie bene in alcool caldo, in etere ed in benzolo; è solubilissima in cloroformio ed in acetone. Il rendimento in prodotto puro è di circa 50 °/₀ del teorico. Dalle acque alcooliche primitive del lattone si ebbe per distillazione dapprima a b. m. e poi in corrente di vapore un residuo bruno, resinoso, friabile, solubile in alcool e in benzolo; da queste soluzioni però non si separava nulla di cristallino. Solo estraendo a caldo con ligroina bollente sopra 100° la massa resinosa, si ebbero piccole quantità di prodotto cristallino, che dal punto di fusione e dalle altre proprietà fu riconosciuto identico al lattone.

6. *Acido 1-fenil-3-(o-ossifenil)-5-metilpirazol-4-carbonico* (IX).

Per ottenere questo acido allo stato libero si riscaldano a b. m. per circa mezz'ora a ricadere 10 gr. del precedente lattone con 200 cm^3 di potassa alcoolica al 10 %. Il lattone si scioglie facilmente con colorazione rosso-violetta intensa che rapidamente passa al giallo. Dopo alcuni minuti di riscaldamento si separa già a caldo una sostanza bianca, cristallizzata in lunghi aghi sottili e completamente solubile in acqua. Questa sostanza, costituita dal sale potassico dell'acido, viene dopo il raffreddamento filtrata alla pompa, lavata sul filtro con un po' di alcool e sciolta in acqua. Dalla soluzione acquosa per aggiunta di acido cloridrico diluito precipita in fiocchi cristallini bianchissimi l'acido libero che fu purificato per cristallizzazione dall'alcool, da cui si separa in aghi sottili. All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

trov. % C 69,49; H 4.85; N 9,60.
per $C_{17}H_{14}O_3N_2$ calc. 69,38; 4,76; 9,52.

L'acido fenilossifenilmetilpirazolcarbonico fonde a circa 160° con sviluppo di gas; è insolubile in acqua ed in ligroina anche a caldo, si scioglie bene in alcool ed in benzolo caldo, è solubilissimo in cloroformio, in acetone ed in etere. A differenza di altri acidi alchilpirazolcarbonici, i quali riscaldati al di sopra del loro punto di fusione perdono anidride carbonica trasformandosi nei corrispondenti alchilpirazoli, l'acido metilfenilossifenilpirazolcarbonico perde per riscaldamento a circa 200° una molecola d'acqua, trasformandosi nel lattone fusibile a 182°. La stessa trasformazione ha luogo riscaldando l'acido a b. m. con cloruro di benzoile.

7. *Acido 1-fenil-3-anisil-5-metilpirazol-4-carbonico* (X).

L'etere etilico di questo acido fu ottenuto per azione dell'etere acetoacetico (gr. 10) sul fenilidrazone dell'aldeide anisica (gr. 10) in presenza di cloruro di zinco. Verso 105° l'idrazone si sciolse completamente e nello stesso tempo si iniziò uno sviluppo di gas che divenne intenso intorno ai 125°. Si trovò conveniente riscaldare per un'ora e mezza a 130-135°. Dalla massa primitiva sciropposa, colorata intensamente in rosso, non fu possibile sul principio isolare per aggiunta di alcool un composto cristallino. Fu necessario eliminare prima per distillazione in corrente di vapore l'etere acetoacetico rimasto indecomposto e trattare poi il residuo vischioso secco con ligroina bollente, in cui si sciolse quasi tutto.

Da questa soluzione si depositò per raffreddamento dapprima una materia resinosa che fu eliminata per decantazione; il liquido, abbandonato all'evaporazione spontanea, lasciò depositare dei cristalli bianchi che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente fondevano a 88-89°.

Se si scioglie al solito il prodotto grezzo della reazione fra l'etere acetoacetico e l'idrazone in poco alcool caldo e dopo il raffredamento si gettano nella soluzione alcuni cristalli ottenuti dalla soluzione ligroinica, si separa anche in questo caso un prodotto cristallino che dopo la purificazione fonde anch'esso a 88-89°.

Le analisi dimostrarono trattarsi dell'etere etilico dell'acido fenil-anisilmetilpirazolcarbonico:

trov. % C 71,27; H 6,38; N 8,43.
per $C_{20}H_{20}O_3N_2$ calc. 71,42; 5,95; 8,33.

L'etere è insolubile in acqua, poco solubile in alcool e ligroina a freddo, si scioglie bene in questi due solventi a caldo, è solubile in benzolo, acetone, cloroformio ed etere. Il rendimento in prodotto puro è piuttosto scarso.

Per ottenere *l'acido libero* si riscalda a ricadere a b. m. l'etere sopradescritto con potassa alcoolica al 10 % fino a tanto che una goccia di soluzione, versata in acqua, non dà luogo ad intorbidamento; impiegando un grammo di etere, la reazione è completa dopo circa un'ora. Si diluisce con acqua, si acidifica con acido cloridrico diluito, si filtra il precipitato alla pompa e dopo il lavaggio si cristalizza ripetutamente dall'alcool al 50 % fino a punto di fusione costante.

La saponificazione si effettua anche riscaldando l'etere a b. m. con acido solforico concentrato fino a tanto che il precipitato che si forma versando in acqua la soluzione acida, si scioglie completamente in potassa caustica, L'acido precipitato con acqua viene purificato come è detto sopra.

La determinazione di azoto diede numeri concordanti:

trov. % N 9,02.
per $C_{18}H_{16}O_3N_2$ calc. 9,09.

L'acido cristalizza dall'alcool diluito in aghi bianchi setacei fusibili a 177-178°; è insolubile in acqua ed in ligroina, si scioglie bene in cloroformio ed in acetone ed a caldo anche nel benzolo.

8. *Acido 1-fenil-3 piperonil-5-metilpirazol-4-carbonico* (XI).

L'etere etilico di questo acido si ottiene per azione dell'etere acetoacetico (gr. 10) sul fenilidrazone del piperonale (gr. 10) in presenza di

cloruro di zinco. Verso 85° l'idrazone si scioglie completamente e reagisce poi intorno ai 105° con sviluppo di gas che diviene intenso verso 120°. Si riscaldò a 115-120° per circa un'ora e mezza. Dal prodotto della reazione, costituito da una massa amorfa, sciropposa e colorata intensamente in rosso, non fu possibile ottenere sostanza cristallina col solito trattamento con alcool. Pertanto si sottopose il prodotto grezzo alla distillazione in corrente di vapore ed il residuo vischioso allo stato secco fu sciolto in ligroina bollente. Dalla soluzione ligroinica si separò, come nei casi precedenti, dapprima della resina; dal filtratc, abbandonato alla evaporazione spontanea, si separarono poi lentamente cristalli aghiformi di colore giallo-oro riuniti a ciuffi che vennero purificati per cristallizzazione dall'alcool. I cristalli così ottenuti, gettati nella soluzione alcoolica concentrata del prodotto grezzo primitivo, provocarono la separazione di altri cristalli, ma in piccola quantità. Per isolare l'etere è quindi preferibile il trattamento con ligroina.

Le analisi diedero numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula $C_{20}H_{18}O_4N_2$:

	trov. %	C 69,00;	H 5,53;	N 7,96.
per $C_{20}H_{18}O_4N_2$	calc.	68,57;	5,14;	8,00.

L'etere fonde a 97-98°; è insolubile in acqua, si scioglie bene in alcool ed in ligroina a caldo, è solubile in cloroformio, benzolo, etere ed acetone.

Per saponificazione dell'etere con potassa alcoolica al 10 %, oppure con acido solforico concentrato si ottenne l'*acido libero* che, ricristallizzato dall'alcool al 50 %, fondeva a 203-204° con sviluppo di gas.

La determinazione di azoto diede numeri concordanti:

	trov. %	N 8,60.
per $C_{18}H_{14}O_4N_2$	calc.	8,69.

L'acido metilfenilpiperonilpirazolcarbonico cristalizza dall'alcool in aghi bianchi setacei; è insolubile in ligroina; si scioglie bene in cloroformio ed in acetone ed è anche discretamente solubile in benzolo ed in etere.

9. *Acido 1-(p-tolil)-3-fenil-5-metilpirazol-4-carbonico* (XII).

La formazione dell'*etere etilico* di questo acido dimostra che la deidrocondensazione procede in modo normale anche coi p-tolilidrazoni delle aldeidi aromatiche.

Il p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica reagisce con l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco già a 100°. Per 10 gr. di idra-

sone ed un egual peso di etere acetoacetico si riscaldò a 120-125° per circa due ore. Alla massa amorfa ancora calda si aggiunse un egual volume di alcool, si rimescolò fino ad avere un liquido uniforme, da cui nel corso di una settimana si separò una sostanza cristallina in bellissimi aghi bianchi riuniti a raggi. Se poi alla soluzione alcoolica della massa grezza si aggiungono alcuni cristalli così ottenuti, la separazione dell'etere incomincia dopo alcune ore ed è completa dopo uno o due giorni. Si filtra alla pompa, si lava con alcool freddo e si cristallizza dall'alcool caldo sino a punto di fusione costante.

La determinazione di azoto diede numeri concordanti:

trov. % N 8,77.

per $C_{20}H_{20}O_2N_2$ calc. 8.75.

L'etere cristallizza dall'alcool caldo in lunghi aghi bianchi fusibili a 94-95°. E' insolubile in acqua, poco solubile in alcool diluito; si scioglie bene nell'alcool concentrato, nella ligroina, nel cloroformio, nel benzolo e nell'etere. Si scioglie a freddo in acido solforico ed in acido cloridrico concentrati e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

Per ottenere allo stato libero l'*acido p tolilfenilmetilpirazolcarbonico* si riscalda a b. m. l'etere sopra descritto con potassa alcoolica al 10 % oppure con acido solforico concentrato. Impiegando grammi due di etere, la saponificazione con potassa alcoolica è completa dopo circa un ora. Diluendo con molta acqua il liquido alcoolico ed aggiungendo acido cloridrico diluito, precipita in fiocchi bianchi l'acido pirazolcarbonico che viene purificato per cristallizzazione dall'alcool al 50 %.

La determinazione di azoto diede il seguente risultato:

trov. % N 9,69.

per $C_{18}H_{16}O_2N_2$ calc. 9,59.

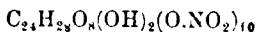
L'acido cristallizza dall'alcool al 50 % in aghi setacei giallognoli riuniti a raggi e fusibili a 202-203° con sviluppo di gas. È insolubile in acqua, solubile nell'alcool concentrato, meno solubile in quello diluito, si scioglie poco nella ligroina e nel benzolo, è invece solubilissimo nel cloroformio e nell'etere.

Catania. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

COSTA DOMENICO. — Sul potere assorbente delle nitrocellulose per i gas.

Recentemente ho mostrato [1] che il potere assorbente dell'amido per alcuni gas è notevolmente maggiore di quello riscontrato, nelle stesse condizioni sperimentali, per il cellulosio [2]; in questa nota riferisco sui risultati finora ottenuti in esperienze di assorbimento con nitrocellulose che ho creduto opportuno di eseguire per avere dei dati confrontabili fra molecole libere e loro derivati relativamente al loro rapporti costituzionali.

Per lo scopo mi sono servito di un campione di nitrocellulosa avente un per cento in azoto di 12,95; corrispondente quindi ad un decanitrocellulosio della formula (secondo Vieille

$$C_{24}H_{28}O_8(OH)_2(O.NO_2)_{10}$$

per la quale si calcola N % = 12,75.

Ho operato costantemente nelle condizioni di secchezza più perfette possibili partendo dal prodotto precedentemente riscaldato 24 ore alla temperatura di 50° ed 1 ora a 90°

1) Azione dell'ammoniaca gassosa sul fulmicotone.

Già molto tempo addietro Blondeau [3], facendo agire l'ammoniaca gassosa sulla nitrocellulosa, ritenne di essere pervenuto ad un composto definito che denominò trinitrotriamidocellulosa, e vi assegnò la seguente formula: $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3$.

Più tardi Pellizzari [4], dubitando dell'esistenza di tale composto nitroamidato, volle ripetere le esperienze e potè constatare che, in seguito all'azione dell'ammoniaca sulla nitrocellulosa, non si ha formazione di acqua, per cui non è possibile la formazione del composto predetto. Egli, invece, ritenne indubitato che il cotone fulminante formi

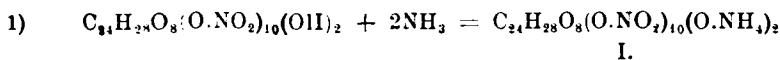
[1] Questa Gazzetta **54**, 207 (1924). [2] C. Oddo, questa Gazzetta **49, II**, 138 (1919). [3] Compt. rend. 58, 1011 (1864); 61, 378 (1866). [4] Questa Gazzetta, **41**, 362 (1884).

con l'ammoniaca delle combinazioni instabili simili a quelle da lui ottenute per azione dell'ammoniaca su composti nitro sostituiti in presenza di gruppi ossidrilici o carbossilici [5]. Tuttavia non ebbe risultati sufficenti per caratterizzare le nuove sostanze come prodotti definiti.

Per svolgere il programma di lavoro che mi sono tracciato, ho dovuto riprendere queste esperienze ed ho impiegato per le mie determinazioni l'apparecchio volumetrico di B. Oddo [6]. I risultati ottenuti mi permettono di dare alle reazioni fra ammoniaca e nitrocellulose l'interpretazione che qui espongo.

Se prendiamo in considerazione la tavola riportata nel lavoro del Pellizzari, si nota che l'assorbimento dell'ammoniaca, da parte di composti nitrati diversi, è in rapporto agli ossidrili o ai carbossili presenti nella molecola. Così, ad esempio, il trinitrofenolo assorbe due molecole di NH_3, ma all'aria ne perde la metà perchè solo una molecola rimane fissa all'unico ossidrile, in quanto che conduce alla formazione del sale di ammonio, $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$.

Nel caso quindi della decanitrocellulosa per la quale si ammette, secondo la formula quadrupla di Vieille, la presenza di due ossidrili liberi, in un primo tempo si dovrebbe avere fissazione di due sole molecole di NH_3:

$$1)\qquad C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_{10}(OH)_2 + 2NH_3 = \underset{\text{I.}}{C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_{10}(O.NH_4)_2}$$

Le esperienze però dimostrarono che la reazione non si arresta a questo punto; continuando l'assorbimento dell'ammoniaca la nitrocellulosa invece assume prima una colorazione giallastra che diventa sempre più intensa, poi si trasforma, lentamente, in una sostanza viscosa di colore bruno-nero, mentre si ha un leggero sviluppo di calore.

Tutto ciò dimostra che l'ammoniaca esercita un'azione demolitrice sul complesso molecolare della nitrocellulosa senza però dar luogo a formazione di acqua ed a separazione di prodotti gassosi. Sottoponendo all'analisi i prodotti nelle diverse fasi della successiva trasformazione, si può osservare poi che una parte dell'ammoniaca si fissa dando luogo a formazione di sali di ammonio con conseguente denitrazione del prodotto, mentre una parte rimane semplicemente assorbita. Il prodotto cioè subisce una autodecomposizione con separazione di nitrato di ammonio (da ciò la denitrazione). Ora, considerato che la reazione non si

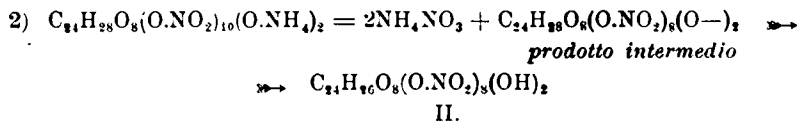
(5) Loco citato. (6) Questa Gazzetta 49, II, 136 (1919).

arresta ai due ossidrili liberi e che il prodotto, oltre ad una progressiva denitrazione, subisce anche una disidrogenazione, sembra ovvio che gli ossidrili, saturati dall'ammoniaca, si riformino a spese dell'idrogeno restante:

$$2)\quad C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_{10}(O.NH_4)_2 = 2NH_4NO_3 + C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_8(O-)_2 \twoheadrightarrow$$

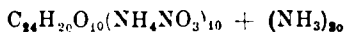
prodotto intermedio

$$\twoheadrightarrow C_{24}H_{26}O_8(O.NO_2)_8(OH)_2$$

II.

Questo prodotto II. assorbe di nuovo due molecole di NH_3 per ridare le reazioni di cui sopra e, teoricamente, ciò dovrebbe avvenire via di seguito fino a denitrazione completa. I prodotti infatti della reazione completa che si ottengono dopo circa 7 giorni di permanenza in atmosfera di ammoniaca, lavati accuratamente con acqua per allontanare le sostanze solubili formatesi nella reazione, poi filtrati e lavati di nuovo, ripetutamente, con acqua bollente, dànno alla determinazione dell'azoto, con il metodo di Schulze e Tiemann, valori molto bassi, talvolta insignificanti [7]. La reazione quindi può continuare fino a denitrazione completa, cioè fino alla trasformazione di tutti i gruppi nitrici in nitrato di ammonio, e per la decanitrocellulosa si avrà per ogni C_{24} la separazione di 10 molecole di nitrato di ammonio:

$$C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_{10}(OH)_2 + 10NH_3 = 10NH_4NO_3 + C_{24}H_{20}O_{10}$$

Nelle condizioni sperimentali da me usate, cioè apparecchio volumetrico, pressione normale e temperatura oscillante fra i 18 e 24°, il nitrato di ammonio assorbì ammoniaca in proporzioni molto vicine a 2 molecole di NH_3 per 1 di NH_4NO_3. Di conseguenza le 10 molecole di nitrato di ammonio liberate da ogni C_{24} devono, nelle stesse condizioni, assorbire ulteriormente 20 molecole di NH_3 per arrivare ad un complesso della seguente formula:

$$C_{24}H_{20}O_{10}(NH_4NO_3)_{10} + (NH_3)_{20}$$

ed i risultati delle indagini combinano perfettamente con tali deduzioni.

(7) La presenza di piccole quantità di azoto che non si possono allontanare neppure con i più accurati lavaggi, può essere dovuta a prodotti di dissociazione del nitrato di ammonio nuovamente fissati ai resti della molecola cellulosica.

a) *Determinazione dell'assorbimento per via volumetrica.* — Una piccola quantità di fulmicotone perfettamente secco, corrispondente circa a gr. 0,05 venne collocato nella parte superiore del citato apparecchio, e dopo aver accuratamente allontanata l'aria, si introdusse l'ammoniaca gassosa perfettamente secca; aprendo poi il rubinetto a due vie si mise a contatto il nitrocellulosio con il gas contenuto nell'apparecchio. In un primo momento l'assorbimento da parte del nitrocellulosio avviene con avidità per rallentare successivamente fino a cessare del tutto dopo circa 7 giorni di contatto.

Raggiunto l'assorbimento massimo, che rimane costante, il prodotto non libera l'ammoniaca trattenuta neppure provocando nell'apparecchio una forte rarefazione.

La tabella seguente riassume i risultati di tre esperienze eseguite nel limite di temperatura dai 18 a 24° ([8]).

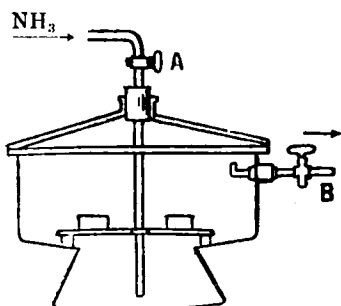
Esperienza	Sostanza impiegata gr.	Oro di reazione	cc NH_3 ass. calcolati a 0° e 760 mm.	NH_3 ass. calcolata in gr.	NH_3 ass. da 100 gr.	NH_3 %
I	0 0561	112	31.03	0.024126	43.00	30.07
II	0.0588	168	35 23	0 027155	46.18	31.59
III	0 0402	180	23.50	0 018113	45.05	31.06

Per il prodotto di assorbimento, determinato NH_3 % = 31.59

Per $C_{24}H_{30}O_{10}(O\,NO_2)_{10}.(NH_3)_{30}$, calcolato NH_3 % = 31.74

a) *Determinazione dell'assorbimento per via ponderale.* — Allo scopo di controllare con la bilancia i risultati ottenuti per via volumetrica ho pesato una porzione di nitrocellulosio in un pesafiltro di forma bassa e larga e lo ho posto, scoperto, sul ripiano forato di un essicatore della forma illustrata (vedi figura) nel quale l'ammoniaca entra per il rubinetto A ed esce per il rubinetto B. Ho iniziato l'operazione praticando il vuoto nell'apparecchio, dopo di che, aprendo lentamente il rubinetto A ho fatto entrare l'ammoniaca preparata all'istante e perfettamente secca. Dopo alcune ore di lenta corrente chiudevo i rubinetti A e B lasciando il prodotto in atmosfera ammoniacale. Nel primo giorno ho ripetuto la corrente due volte per non lasciare nel-

([8]) Tutti i dati numerici che servirono per il calcolo sono stati rilevati dalle Tavole Annuali di costanti e di dati numerici di chimica fisica e tecnologica. Vol. II, 123 (1911).

l'essiccatore una rarefazione troppo forte in seguito all'avido assorbimento delle prime ore. Per i sei giorni consecutivi ho fatto ripassare la corrente di ammoniaca ogni 24 ore per la durata di circa un'ora. Al settimo giorno, quando cioè, in base ai risultati ottenuti per via volumetrica e dal radicale mutamento dei caratteri fisici, deducevo che la reazione era finita, aprivo l'essicatore, coprivo rapidamente il pesafiltro e lo portavo alla bilancia.

Come si vede dalla seguente tabella, per quanto io abbia condotto quest'operazione con la massima rapidità possibile, non sono riuscito ad evitare piccole perdite di ammoniaca. Ciò è dovuto all'estrema labilità del prodotto il quale, venendo a contatto con l'aria umida, perde rilevanti quantità di ammoniaca nel breve istante che passa fra l'apertura della campana e la chiusura del pesafiltro.

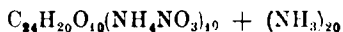
Esperienza	Sost. imp. gr.	Peso della sostanza dopo l'assorbimento	NH_3 assorbita da 100 gr.	NH_3 0/0
I	0.2808	0 4003	42.55	29.85
II	0.8558	1.2157	42.05	29 60
III	0.5093	0.7231	41 97	29.56

Considerato l'errore inevitabile, data la natura del prodotto, i risultati ottenuti per via ponderale confermano pienamente quelli ottenuti per via volumetrica.

I prodotti di assorbimento sono parzialmente solubili in acqua. Le acque di lavaggio contengono nitrato di ammonio. La parte amorfa di colore avana, che rimane sul flitro, esaurita con acqua bollente, seccata in stufa a 50°, diede alla determinazione dell'azoto quantità trascurabili.

Porzioni di nitrocellulosa, pesate prima e dopo l'assorbimento, sono state versate in acqua distillata con tutto il pesafiltro e titolate direttamente con acido solforico decinormale in presenza di aranciometile. I risultati accertarono un contenuto di ammoniaca libera non superiore a 2/3 del totale dell'ammoniaca assorbita.

Risulta così evidente che delle 30 molecole di NH_3 assorbite da ogni C_{24} appena 10 vanno a fissarsi ai gruppi $O.NO_2$ per dare sali di ammonio, mentre 20 vanno ad addizionarsi al prodotto

$$C_{24}H_{20}O_{10}(NH_4NO_3)_{10} + (NH_3)_{20}$$

I prodotti di assorbimento, esposti lungamente all'aria, si levano ed assumono aspetto spugnoso e leggero, perdendo, oltre al peso corrispondente a tutta l'ammoniaca assorbita, anche una parte del peso originale.

Porzioni di prodotto, ottenute da preparazioni diverse, dopo alcuni giorni di esposizione all'aria, sono state sottoposte a blando riscaldamento fino a peso costante, temperatura massima 50°. Tali sostanze non sottoposte ad alcun lavaggio diedero alla determinazione dell'azoto con il metodo di Schulze e Tiemann i seguenti risultati:

Determinazione	Sostanza imp. (prodotto di assorbimento)	cc NO calc. a 0° e 760 mm.	NO calc. in gr.	N %
I	0.4539	44.33	0.059411	6.10
II	0 4415	42.36	0.05677	6.00
III	0.3041	31.79	0.042604	6.53

Appare con ciò evidente che oltre all'allontanamento dell'ammoniaca semplicemente addizionata, è scomparso una parte dell'azoto contenuto nella nitrocellulosa originale. Si potrebbe qui azzardare l'ipotesi che una parte del nitrato di ammonio formatosi si dissoci in $2H_2O$ ed N_2O (considerato anche che è escluso l'allontanamento dell'azoto sotto forma di ipoazotide).

L'ossidulo di azoto, del quale è già nota la proprietà di ravvivare la combustione di certe sostanze, particolarmente del legno, cederebbe facilmente il suo ossigeno producendo in seno al composto un'ossidazione con conseguente sviluppo di calore e sarebbe perciò che, in questo caso, la dissociazione del nitrato di ammonio formatosi può avvenire anche senza l'aiuto di calore esterno.

Se questi prodotti di assorbimento vengono portati direttamente, dopo la reazione, in un termostato tra i 50 e i 70° la dissociazione è più rapida, più completa e la sostanza subisce una parziale carbonizzazione.

2) Ammoniaca gassosa e cotone collodio.

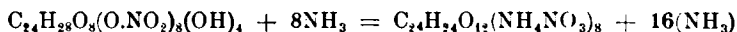
Allo scopo di accertare se l'assorbimento dell'ammoniaca sta effettivamente in relazione diretta con i gruppi $O.NO_2$, ho voluto ripetere le esperienze impiegando cotone collodio estratto dalla soluzione alcolico eterica, polverizzato e seccato fino a peso costante con le stesse precauzioni usate per la nitrocellulosa.

La determinazione dell'azoto mi diede un contenuto di

$N \% = 11{,}31$:

per $C_{24}H_{32}O_{12}(O.NO_2)_8$ si calcola $N \% = 11{,}10$

Secondo il meccanismo supposto per la nitrocellulosa, il cotone collodio avrebbe dovuto assorbire 8 molecole di NH_3 per ogni C_{24}, trasformandosi in un composto della seguente formula:

$$C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_8(OH)_4 + 8NH_3 = C_{24}H_{24}O_{12}(NH_4NO_3)_8 + 16(NH_3)$$

Gli assorbimenti di ammoniaca, determinati con l'apparecchio e con il metodo applicato per le esperienze precedenti, sono riassunti dalla seguente tabella:

Esperienza	Sost. imp. gr.	Ore di reazione	cc NH_3 ass. calc. a 0° e 760 mm.	NH_3 ass. calc. in gr.	NH_3 ass. da 100 gr.	NH_3 %
I	0.1156	240	58.91	0.045407	39.27	28.19
II	0.0356	216	18.72	0.014429	40.53	28.84

calcolato per $C_{24}H_{24}O_{12}(NH_4NO_3)_8 + 16NH_3$ $NH_3 \% = 29.40$

In conclusione credo di aver dimostrato:

I. Gli eteri nitrici del cellulosio, fissano ammoniaca, in un primo tempo, in proporzioni corrispondenti ad 1 molecola di NH_3 per ogni $O.NO_2$.

II. L'ammoniaca assorbita si combina ai gruppi $O.NO_2$ formando dei veri sali di ammonio, con conseguente denitrazione e disidrogenazione della molecola; dunque decomposizione del complesso cellulosico.

III. Il nitrato di ammonio, così formatosi, assorbe ulteriormente ammoniaca in proporzioni di 2 molecole per 1 di nitrato di ammonio.

3) Nitrocellulosa e acido cloridrico.

L'acido cloridrico gassoso e secco sposta completamente i gruppi nitrici trasformando la nitrocellulosa in prodotti esenti di azoto, perfettamente solubili nell'acqua, che riducono il liquore di Fahling e sono otticamente attivi. I limiti di tale reazione e la natura dei prodotti che ne derivano costituiranno argomento di un prossimo lavoro.

4) Nitrocellulosa ed anidride solforosa.

La nitrocellulosa assorbe anidride solforosa. Nella seguente tabella sono riportati i dati di assorbimento determinati con l'apparecchio volumetrico :

Esperienza	Sost. imp. gr.	Ora di reazione	cc SO_2 ass. calc. a 0° a 760 mm.	SO_2 ass. calc. in gr.	SO_2 assorb. da 100 gr. di sostanza
I	0.2387	144	10.57	0.030266	12.67
II	0.2496	144	11.09	0 031755	12.71

5) Nitrocellulosa ed anidride carbonica.

Nelle stesse condizioni sperimentali, l'anidride carbonica viene pure assorbita dalla nitrocellulosa nelle proporzioni riportate dalla seguente tabella :

Esperienze	Sost. imp. gr.	Ore di reazione	cc CO_2 assorb. calc. a 0° e 760 mm.	CO_2 assorb. calcolato in gr.	CO_2 assorb. da 100 gr. di sostanza
I	0.2387	96	1.21	0.0023909	1.0016
II	0.2472	96	1.25	0.002470	0.9992

L'idrogeno e l'ossigeno non vengono assorbiti dalla nitrocellulosa in proporzioni apprezzabili.

Mi limiterò, per ora, ad illustrare con la tabella seguente la differenza del potere assorbente fra il cellulosio e la nitrocellulosa ri-

spetto ad alcuni gas, anche in quei casi nei quali questi non esercitano un'azione diretta sui gruppi nitrici:

Gas impiegato	gr. di gas assorbito da 100 gr. di sostanza	
	Cellulosio	Nitrocellulosa $C_{24}H_{28}O_{8}(O.NO_2)_{10}(OH)_2$
Acido cloridrico	5 20	sposta i gruppi nitrici
Ammoniaca	3.96	46.18
Anidride solforosa	1.40	12.69
Anidride carbonica	0 045	1.004
Ossigeno	—	—
Idrogeno	—	—

Trieste. - Laboratorio Chimico del Museo Commerciale. Marzo 1925.

ERRATA-CORRIGE.

Fasc. II. - Pag. 116:

Tabella 1, *prima colonna, invece di* $K.10^4 = \frac{a}{a-x}$ *leggere* $K.10^4 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$

Fasc. VI. - Pag. 461:

Riga 10 *dal basso, invece di* $C_6H_4O_6N_4K_2Cu$ *leggere* $C_6H_4O_6N_4K_2Cn.H_2O$.

» 12 » » sale anidro » monoidrato.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le **raviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero** **volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim.' [3] 25, 70 (1897).** **il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume.** **: Gazz. chim. Ital. 50, I, (1920).**

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo
Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{28}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

lyst . . . . - The Analyst.
n. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
n. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
n. chim. anal. chim. appl. . . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
u. chim. applicata . . . . - Annali di Chimica applicata.
n. fals. . . . . - Annales des falsifications.
ch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
ch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
ti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
ti soc. ital. progresso sci. . . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
r. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
. phar. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
ochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
l. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
ll. soc. chim. Belg. . . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
l. soc. chim. Romania . . . . . . - Buletinul societàtei de chimie din Romania.
m. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
em. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
m. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
mie & industrie . . . . - Chimie & Industrie.
pt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
ektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
zz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
orn. chim. ind. applicata . . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
lvetica chim. Acta . . . . - Helvetica Chimica Acta.
n Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
Am. Chem. Soc. . . . . - Journal of the American Chemical Society.
Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
him. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
Soc. Chem. Ind. . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
loid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
atsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
rm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
rm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
dium . . . . - Radium.
. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
v. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
d. accad. Lincei . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
az. sper. agrar. ital. . . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
anorg. allgem. Chem. . . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiolo ischeuchemie.

ANNO LV. AGOSTO 1925 Fasc. VIII.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200,00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle del Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Alessandri L. — Reazioni dei nitroso derivati su composti non saturi. II. Dinitroni corrispondenti ad acidi α-dichetonici (18-VII-925).

Beretta A. — Acidi triazolici o dicarbonici analoghi dell'acido ftalico (30-VII-925).

Charrier G. e Beretta A. — Ortoamino-azocomposti e 1-2-3-triazoli acenaftenici (27-VII-925).

Giua M. — Azione della cianamide sul cloruro di picrile (16-VII-25).

Giua M. e Petronio R. — Azione della tiosemicarbazide sopra alcuni nitrocomposti aromatici (16-VII-25).

Mingoia Q. — Sui magnesilderivati inorganici (25-VII-925).

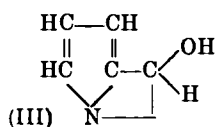
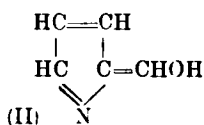
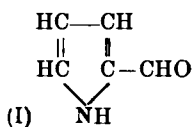
Oliveri Mandalà E. — Influenze di solubilità - Note I, II, III e IV.

Plancher G. e Ghigi E. — Sulla costituzione del fenilpirrolo di O. Fischer e E. Hepp (28-VII-925).

RASTELLI G. e MINGOZZI A. — Sulla costituzione dell'aldeide pirrolica.

L'aldeide pirrolica ottenuta la prima volta da Bamberger ([1]) presenta come è noto un comportamento un po' particolare: così p. es. è stabilissima all'aria, è inodora non manifesta le reazioni spiccatamente caratteristiche delle aldeidi come quella con l'acido benzolsofoidrossammico, mentre il suo derivato N-metilato, la N-metil-α-pirrolaldeide, è invece assai ossidabile all'aria, ha odore di mandorle amare e dà la reazione con gli acidi idrossammici. Per queste ed altre ragioni si attribuisce all'aldeide pirrolica una costituzione sensibilmente diversa da quella dei comuni derivati del pirrolo. ([2])

Delle tre formule che si possono prendere in considerazione:

```
     HC——CH              HC══CH              HC——CH
     ||  ||              |   |               ||  ||   ,OH
     HC  C—CHO           HC  C═CHOH          HC  C—C<
      \ /                 \\ /                \ /  |  \H
(I)   NH            (II)   N           (III)   N————
```

è stata ritenuta come più probabile la ossimetilenica (II).

La formula (III) fu ammessa da Fischer in una communicazione privata ad Angeli ([3]) come possibile a spiegare il comportamento anomalo dell'aldeide pirrolica.

* * *

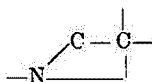
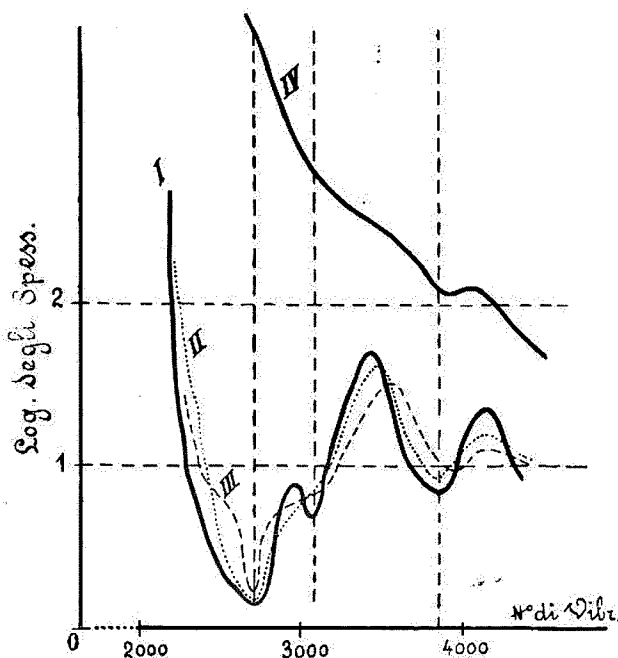
Abbiamo pensato che per mezzo di indagini spettrografiche sarebbe stato possibile mettere in rilievo la avvenuta differenza di struttura tra il nucleo dell'aldeide pirrolica e quello del pirrolo, poichè come è noto a cambiamenti di costituzione corrispondono notevoli cambiamenti nella curva di assorbimento ottico.

Il pirrolo presenta un assorbimento continuo ([4]) o al più manifesta a forti concentrazioni una piccolissima banda nelle radiazioni di minima

([1]) Ber., 53, 536. ([2]) V. a proposito i molto interessanti lavori di *Angeli* e di *Plancler* sulle aldeidi dei pirroli e degli indoli, pubblicati alla R. A. L. e in questa Gazzetta. ([3]) Reud. Accad. Lincei, [31], 2, 5 (1922). ([4]) *Hartley* e *Dobbie*, J. Chem. Soc. [81], 1, 929 (1902).

lunghezza d'onda (3800 N. di vibr.) [5]. Il gruppo aldeidico presenta un assorbento continuo [6] quindi se l'aldeide pirrolica ha la costituzione di vera aldeide, questa forma risultando dall'unione dell'anello pirrolico (non selettivo) col gruppo aldeidico (non selettivo), dovrebbe avere un assorbimento continuo.

In relazione alla formula di Fischer, su riferita dovremmo avere parimenti un assorbimento continuo poichè l'aggruppamento in essa contenuto:

```
          |
     C — C—
    /      |
—N————————|
```

essendo a legami semplici, non è selettivo (come si verifica ad es. con la piperazina, piperidina, esaidrobenzolo ecc.).

[5] *Korschum* e *Roll*, Wurtz Bull., [4], 33, 55 (1923). [6] *Stewart* e *Baly*, J. Chem. Soc., [89], 1, 489 (1899).

Per la forma ossimetilenica la curva di assorbimento dell'aldeide pirrolica dovrebbe essere invece assai differente da quella del pirrolo.

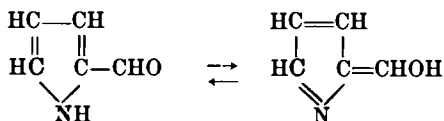
Per assicurarsi della possibilità di un equilibrio tra la forma di vera aldeide e quella ossimetilenica, abbiamo costruito le curve di assorbimento ottico in soluzioni alcalina, neutra e acida. Queste curve sono riportate nell'unito diagramma.

Confrontando tra loro la curve dell'α-pirrolaldeide appare subito come esse si corrispondano perfettamente: di più esse sono profondamente differenti dalla curva del pirrolo,

Poichè l'esperienza ci manifesta che l'assorbimento dell'aldeide è profondamente diverso da quello del pirrolo, noi di conseguenza escludiamo che l'aldeide pirrolica corrisponda in preponderanza tanto alla formula di Bambergr quanto a quella di Fischer, sebbene questa pure sia in grado di dare ragione delle anomalie del composto e quindi con mezzi puramente chimici non si possa escludere del tutto.

L'unica formola che dunque si accorda pienamente coi nostri risultati è quella ossimetilenica.

Facciamo notare altresì che nella soluzione acida la banda a 3100 N. di vibr. è appena accennata mentre passando alle soluzioni neutra e alcalina questa banda si va facendo più marcata: per questo siamo indotti a credere che se esiste l'equilibrio:

```
HC—CH                 HC═CH
||  ||                |   |
HC  C—CHO    ⇄       HC  C═CHOH
 \ /                  \\ /
 NH                    N
```

questo sia spostato assai a favore della forma ossimetilenica. Tenendo conto del contegno simile che hanno fra loro molte aldeidi del pirrolo e dell'Indolo si può estendere anche a queste la conferma delle forma ossimetilenica.

Abbiamo cercato di ottenere lo spettrogramma della N-metilα-pirrolaldeide, ma non ci è stato possibile preparare questo composto in quello stato di grande purezza al quale devono rispondere i composti destinati a ricerche spettrografiche.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Marzo 1925.

RASTELLI G. — Sopra un nuovo metodo per la determinazione dei pesi molecolari.

Il metodo per la determinazione dei pesi molecolari al quale si riferisce la nota presente è alquanto diverso da quello di Barger (Modificato da Rast) col quale potrebbe sembrare avesse qualche rassomiglianza.

Mentre per il metodo di Barger si trae profitto di una distillazione isotermica fra due soluzioni, il metodo descritto più avanti è basato sulla formazione di un vapore saturo entro un determinato spazio, a spese di due soluzioni poste entro due tubi calibrati e di diametro eguale.

Il metodo Barger [1] è basato sull'osservazione al microscopio di una distillazione isotermica che avviene in un tubo capillare fra goccie alternativamente di due soluzioni a diversa concentrazione. Variando la concentrazione di una delle soluzioni, si arriva a trovare per tentativi le condizioni di isotonicità fra le soluzioni stesse. Conoscendo le concentrazioni di esse ed il peso molecolare di una delle sostanze disciolte, si risale, con una semplice proporzione al peso molecolare della sostanza ignota.

Le goccie che si osservano al microscopio hanno una lunghezza di circa mezzo millimetro, così che per piccole variazioni riesce difficile decidere quali di esse aumentano.

Una modificazione a questo metodo si deve a Rast [2] e consiste nell'adoperare per ogni soluzione una goccia unica assai più lunga: Così il metodo diventa ad un tempo più semplice e più sensibile.

Nell'apparecchio che serve per il nuovo metodo, lo spazio intercedente fra i menischi delle soluzioni è relativamente assai grande e le soluzioni contribuiscono a formarvi un vapore saturo proporzionalmente alle rispettive tensioni di vapore.

Per aumentare la quantità del solvente evaporato dalle due soluzioni e quindi per rendere misurabili le variazioni dei menischi ho disposto l'apparecchio in modo che i vapori del solvente vengano a mano a mano assorbiti da una sostanza appropriata.

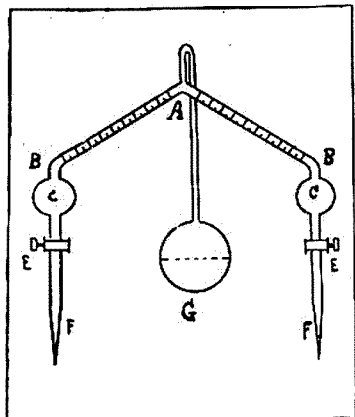
L'apparecchio è costituito (Vedi figura) da due tubi di vetro calibrati del diametro interno di due millimetri, saldati fra loro nel punto A e alle estremità B piegati verticalmente in basso. Al disotto delle

[1] *Barger*, Ber., 37, 1754. [2] *Rast*, Ber., 54, 1979.

piegature si trovano le bolle C ed i rubinetti E terminati da due tubi affilati F. Dalla congiunzione A parte verso il basso tubo che, aspirando, permette di far salire per F le soluzioni da confrontare.

Dopo riempito l'apparecchio colle soluzioni, si applica al tubo di aspirazione, mediante un giunto di gomma, una bolla G contenente la sostanza adatta per l'assorbimento dei vapori del solvente.

E' bene tracciare sull'apparecchio dei segni di riferimento affinchè sia possibile introdurre nei due rami volumi uguali di soluzioni.

Dopo che le soluzioni sono entrate nell'apparecchio se ne deve far avanzare il menisco nel tubo calibrato aspirando mercurio fino sopra i rubinetti. Così si raggiunge anche lo scopo di una perfetta chiusura sul mercurio.

Consideriamo ora due soluzioni contenenti sostanze diverse sciolte nel medesimo solvente e alla stessa concentrazione. Di queste soluzioni conterrà minor numero di molecole quella della sostanza a peso molecolare più elevato e di conseguenza questa possederà una tensione di vapore superiore a quella dell'altra soluzione.

Poichè i valori delle tensioni di vapore di due soluzioni sono proporzionali al numero delle particelle che le soluzioni stesse contengono ne viene di conseguenza che le tensioni di vapore di due soluzioni di sostanze diverse ma di uguale concentrazione sono proporzionali ai pesi molecolari delle sostanze disciolte.

Poniamo dunque nei rami dell'apparecchio due soluzioni in egual solvente, di due sostanze diverse e a egual concentrazione; siano A e B i pesi melecolari delle due sostanze; a e b le quantita di solvente evaporate dalle due soluzioni dopo un dato tempo; avremo per quanto è sopra esposto:

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b}$$

Se A, ossia il peso molecolare di una delle sostanze è un'incognità, si può senz'altro ricavarne il valore:

$$A = B \frac{a}{b}$$

In base a questa formula non è necessario conoscere il volume delle quantità di solvente evaporato e quindi il valore delle due tensioni di vapore, ma accorre semplicemente conoscerne il rapporto. Le graduazioni dell'apparecchio possono adunqne essere arbitrarie purchè ugnali per i due rami.

Leggendo ad esempio in millimetri le diminuzioni dei menischi e facendone il rapporto, questo risulterà ugnale al rapporto dei valori delle due tensioni di vapore.

In una serie di determinazioni fatte coll'apparecchio ora descritto ho avuto i risultati riportati nell'unita tabella.

Sono in corso altre ricerche pel medesimo argomento.

Ringrazio l'Egregio Dott. Ghetti che come laureando collaborò al presente lavoro.

LE SOLUZIONI, IN ETERE ETILICO CONTENEVANO IN 100 CC. GR. 0,25 DI SOSTANZA.

Sostanze	Diminuz. dei manischi in mm.	Sostanza considerata di p. m. ignoto	Peso molecolare		OSSERVAZIONI
			calc.	trov.	
Acetanilide Trifenilmetano	3,5 6	acetanilide	135	142	Lettura eseguita dopo 4 ore di evaporazione
Acetanilide Trifenilmetano	4 6,5	trifenilmetano	244	219	Lettura eseguita dopo 4 ore e 40 m.
Acetanilide Trifenilmetano	7 13	trifenilmetano	244	250	Lettura eseguita dopo 6 ore
Chinone Azobenzolo	6.5 8,5	azobenzolo	182	141	Lettura eseguita dopo 5 ore e 30 m.
Benzoino Azobenzolo	9 8	benzoino	212	204	Lettura fatta dopo 6 ore e 30 m.

Bologna. - Istituto di Chimica Generale della R. Università. Marzo 1925.

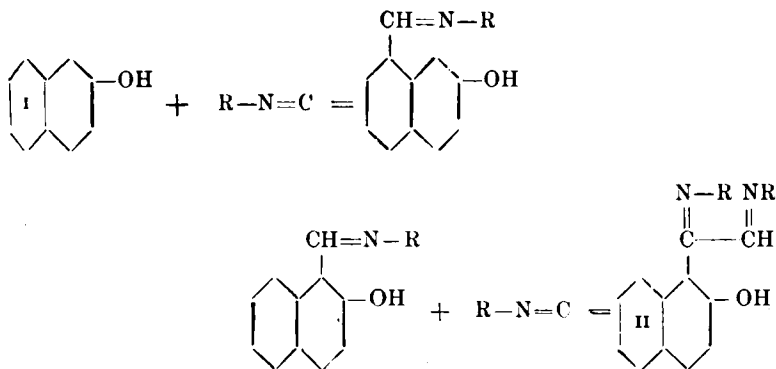
PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - XII. Reazione fra fenilisonitrile e α-naftolo.

In alcune precedenti note descrissi [1] la reazione che avviene fra β-naftolo e isonitrili aromatici e ne spiegai il meccanismo secondo il seguente schema:

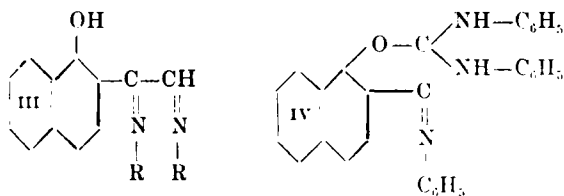
CH=N—R

I —OH + R—N=C = —OH

N—R NR
|| ||
CH=N—R C——CH

—OH + R—N=C = II - OH

Il prodotto finale della reazione è quindi una doppia base di Schiff del 2-ossi-1-naftilgliossal.

Sostituendo nella reazione l'α naftolo al β naftolo era da attendersi come prodotto la doppia base di Schiff del'1-ossi-2-naftilgliossal (III)

OH NH—C_6H_5
O—C
III —C—CH NH—C_6H_5
|| || IV C
N N ||
| | N
R R |
C_6H_5

Però da quest'ultima reazione fra α-naftolo e fenilisonitrile non ho ottenuto un composto della formula III, bensì un composto più com-

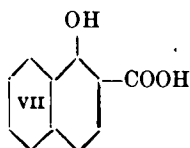
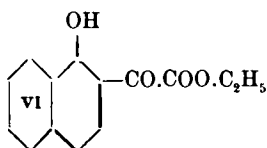
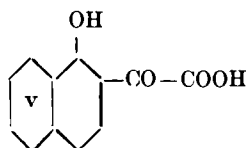
[1] Rend. Accad. Lincei, II, 165 (1923); questa Gazzetta, 54, I, 184 e II, 634 e 667.

plesso cui ho assegnato la costituzione (IV)cioè 3-anil--2-dianilino-6-7-benzocumarandione.

La struttura di questo composto venne dimostrata oltre che per l'analisi centesimale e per la determinazione del peso molecolare, dai prodotti che si ottengono per graduale demolizione della molecola.

Per azione degli alcali [2] sopra questa sostanza si ottiene un composto rosso ad alto punto di fusione del quale non ho potuto ancora stabilire la grandezza molecolare a causa della sua scarsa solubilità nei solventi.

L'acido cloridrico concentrato invece stacca rapidamente anilina dal composto IV e lo trasforma in una sostanza cui ho assegnato la formula di acido 1-ossi 2-naftilgliossilico (V) e che credo debba essere identica alla sostanza preparata da Giua (l. c.) per azione del cloruro di ossalile sull'α naftolo

OH — V — $-CO-COOH$ OH — VI — $-CO.COO.C_2H_5$ OH — VII — $-COOH$

Facendo la saponificazione con acido cloridrico alcoolico si ottiene l'etere etilico dello stesso acido (VI).

L'acido 1-ossi-2-naftilgliossilico non era ancora perfettamente conosciuto, ma ne ho potuto dimostrare la struttura ossidandolo con acqua ossigenata in soluzione acetica.

Per tale reazione l'acido stesso perde CO_2 e resta un altro composto acido che ho identificato con l'acido 1-ossi-2-naftilcarbonico già conosciuto [3] (VII).

Per quanto riguarda la formazione del composto IV in questa reazione, ho ragione di ritenere fin d'ora che in una prima fase la reazione proceda in modo del tutto identico a quello descritto per il β naftolo.

Dovendo però nel caso presente prolungare molto il riscaldamento a causa della lentezza della reazione, credo che il composto dianilico

(²) Rammento che per azione della potassa sopra il prodotto dianilico del 2-ossi-1-naftilgliossal si ottiene il lattone dell'acido 2-ossi-1-naftilgliossilioo descritto la prima volta da Giua, ottenuto per altra via e da lui chiamato 45-benzocumarandrone 2-3. Questa Gazzetta, I, 47, 51 e 54. II, 510. (³) Ann. 152. 277-291 e 346-361 e B. 20, 1275-2699.

del 1-ossi-2-naftilgliossal, che analogamente a quanto avviene per il β-naftolo, dovrebbe formarsi, subisca una decomposizione che lo trasforma nel prodotto IV.

Studi ulteriori saranno diretti a stabilire l'attendibilità di questa mia supposizione.

Come sarà descritto nella parte sperimentale, oltre il composto IV si formano in questa reazione varie altre sostanze.

PARTE SPERIMENTALE.

REAZIONE FRA FENILISONITRILE E α-NAFTOLO.

3-anil-2-dianilino-6-7-benzocumarandione. (Form. IV).

Gr. 6·5 di α-naftolo e gr. 8·5 di fenilsonitrile disciolti in cc. 10 di benzolo vennero scaldati a b.-m. a ricadere per 80-90 ore. Il liquido si colorò ben presto e, raffredato dopo il riscaldamento, depose circa gr. 4 di una sostanza colorata intensamente in rosso vivo che venne raccolta e lavata con benzolo. Altri due grammi di prodotto vennero raccolti per concentrazione dalle acque madri. La sostanza così ottenuta era impura per due prodotti secondari della reazione e, per purificarla venne cristallizzata da benzolo che scioglie assai bene la sostanza rossa e poco le impurezze e di poi venne lavata con alcool caldo che scioglie le impurezze e non la sostanza rossa. Il prodotto cristallizzato fino a punto di fusione costante si presentava in minuti cristallini rossi p.f. 220° con decomposizione,

Disseccato a 100° e poi in essiccatore, diede all'analisi i seguenti risultati :

trov. %: C 81,32; H 5,35; N. 9,76.

per $C_{30}H_{23}ON_3$ calc. : » 81,63; » 5,19; » 9,70.

Venne eseguita anche la determinazione del peso molecolare per crioscopia in benzolo

PM trov. 418.

per $C_{30}H_{23}ON_3$ calc. 433.

Come sopra ho accennato accanto al composto p.f. 220° si formano altre due sostanze cristalline delle quali l'una venne identificata per defenilurea, l'altra incolora, poco solubile, di alto p. f. non fu studiata più profondamente perchè nella reazione si forma in piccola quantità.

Saponificazione con acido cloridrico.

Acido l-ossi-2-naftilglossilico. (Form. V).

Gr. 4,5 di prodotto p.f. 220° vennero sospesi in cc. 20 di acido cloridrico concentrato e scaldati all'ebullizione per pochi minuti. Il liquido assunse da prima colorazione rossa intensissima che poi passò al giallo al pari della sostanza solida che in gran parte rimase indisciolta. Il precipitato giallo che si formò venne raccolto, lavato con acqua e da acqua cristallizzato. Scagliette gialle lucenti p.f. 147°-149° con decomposizione, di reazione acida. Era assai poco solubile in alcool, pochissimo in benzolo. Per analisi venne disseccato a 100° e nel vuoto sopra acido solforico.

trov. %: C 66,58 ; H 3,83.
per $C_{12}H_8O_4$ calc. : » 66,67 ; » 3,62.

Questo acido saturato esattamente con ammoniaca e trattato con soluzione di cloruro di bario diede un precipitato giallo chiaro di un sale baritico che ben lavato e disseccato fu analizzato:

trov. %: Ba 24,31.
per $C_{24}H_{14}O_8Ba$ calc. : » 24,23.

Idrolisi con acido cloridrico alcoolico.

Etere dell'acido l-ossi-2-naftilglfossilico. (Form. VI).

Facendo la saponificazione del composto p.f. 220° con acido cloridrico alcoolico, bolliendo anche in questo caso per pochi minuti e aggiungendo acqua per precipitare il composto che in tal modo si forma, si ottiene una sostanza gialla molto solubile nei solventi organici, meno in etere di petrolio. Cristallizzata da alcool acquoso, si presenta in aghetti piatti gialli p.f. 69°-70° che per analisi vennero disseccati nel vuoto.

trov. %: C 68,56 : H 5,02.
per $C_{14}H_{12}O_4$ calc. : » 68,85 ; » 4,91.

Alla determinazione del peso molecolare per crioscopia in benzolo, diede il seguente risultato:

PM trov. 245.
per $C_{14}H_{12}O_4$ calc. 244.

OSSIDAZIONE DELL'ACIDO 1-OSSI-2-NAFTILGLIOSSILICO.

Acido l-ossi-2-oaftilcarbooico. (Form. VI).

Gr. 0,5 dell'acido p.f. 147°-149° sospesi in cc. 2 di acido acetico vennero addizionati di dieci gocce di acqua ossigenata a 100 volumi e scaldati a b.-m. per cinque minnti.

Subito si ebbe svolgimento di anidride carbonica e la sostanza che in primo tempo si disciolse divenne rosea e cristallizzò in aghetti. Raffreddato il liquido, venne raccolto il precipitato su filtro e lavato con acqua. Dopo disseccato il precipitato venne cristallizzato da benzolo. Aghetti quasi incolori p.f. 191°-192° di reazione acida. Venne analizzato:

trov. %: C 70,02; H 4,33.

per $C_{11}H_8O_3$ calc. : » 70,20; » 4,25

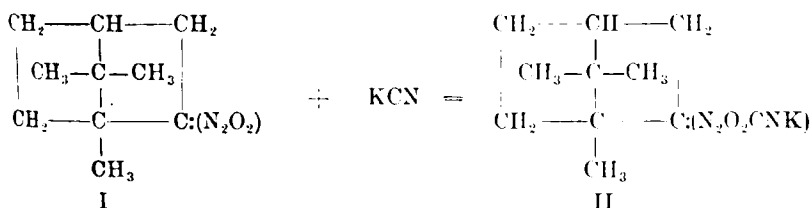
Il suo sale di sodio dà con cloruro ferrico colorazione azzurra. Tutti gli altri caratteri corrispondono a quelli già descritti per l'acido 1-ossi-2-naftilcarbonico.

Firenze. — Laboratorio Chim. Farm. della R. Università. Aprile 1925.

PASSERINI Mario — Reazione del cianuro di potassio con i pernitroso-derivati.

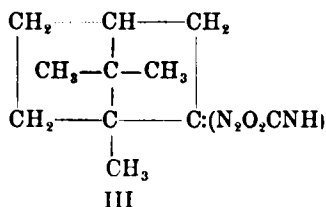
In una breve nota preliminare [1] diedi notizia della reazione che avviene fra pernitroso-canfora e cianuro di potassio; nella presente nota descrivo i risultati delle esperienze eseguite attorno a questa reazione, estendendola anche al pernitroso-fencone.

Come già precedentemente accennai la pernitroso-canfora reagisce assai facilmente con cianuro di potassio addizionandosi con quest'ultimo molecola a molecola.

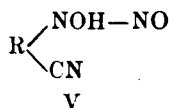
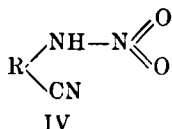
```
CH2——CH——CH2                          CH2——CH——CH2
 |     |     |                          |     |     |
 |  CH3—C—CH3|                          |  CH3—C—CH3|
 |     |     |      +   KCN   =         |     |     |
CH2——C———————C:(N2O2)                  CH2———C——————C:(N2O2CNK)
       |                                      |
      CH3                                    CH3
       I                                      II
```

[1] Rend. accad. Lincei, II, 110 (1924).

Il prodotto della reazione è un sale potassico di una sostanza a carattere fortemente acido che precipita dalle soluzioni del sale stesso per azione degli acidi minerali.

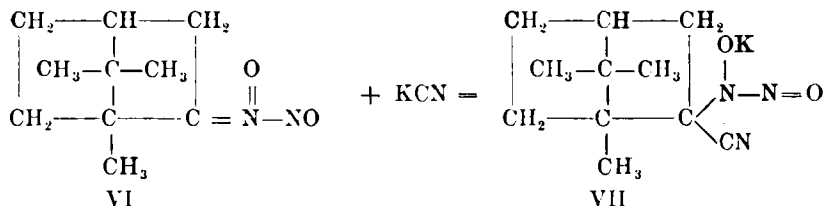
All'acido spetta la formula:

$$\begin{array}{ccccc}
CH_2 & \cdots & CH & — & CH_2 \\
| & & | & & | \\
| & CH_3— & C & —CH_3 & | \\
| & & | & & | \\
CH_2 & — & C & — & C:(N_2O_2CNH) \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & & \\
 & & \text{III} & &
\end{array}$$

Relativamente alla struttura di questo prodotto, sembra logico supporre che il gruppo —CN si trovi direttamente collegato alla molecola della canfora e che il rimanente del radicale a carattere acido sia disposto in modo da formare o una nitroamina o una nitroso-idrossilamina:

$$R\begin{cases} NH—N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \\ CN \end{cases} \qquad R\begin{cases} NOH—NO \\ CN \end{cases}$$

$$\text{IV} \qquad\qquad \text{V}$$

La formula di nitroso-idrossilamina (V) spiegherebbe assai bene la funzione fortemente acida del prodotto e sarebbe assai in accordo con la formula VI oggi ritenuta più verosimile per la pernitroso-canfora ([2]).

Sarebbe cioè il doppio legame esistente fra il carbonio e azoto nella pernitroso-canfora che, addizionando KCN, darebbe il sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina:

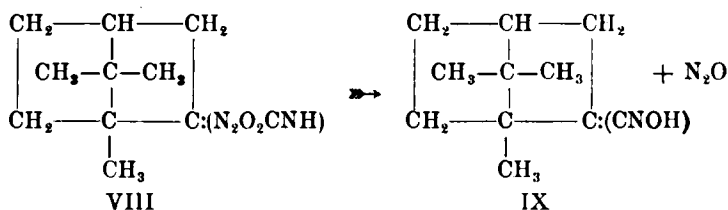
$$\begin{array}{ccccc}
CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\
| & & | & & | \\
| & CH_3— & C & —CH_3 & | \quad O \\
| & & | & & | \quad \| \\
CH_2 & — & C & — & C = N—NO \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & & \\
 & & \text{VI} & &
\end{array}
\; + KCN = \;
\begin{array}{ccccc}
CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\
| & & | & & | \quad OK \\
| & CH_3— & C & —CH_3 & | \quad | \\
| & & | & & | \; \nearrow N—N=O \\
CH_2 & — & C & — & C \\
 & & | & & \; \searrow CN \\
 & & CH_3 & & \\
 & & \text{VII} & &
\end{array}$$

([2]) *Angeli*, Rend. accad. Lincei, II, 7 (1916).

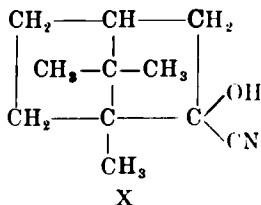
La sostanza acida però, non dà nè la reazione di Lieberman nè quella di Thiele e Lachman.

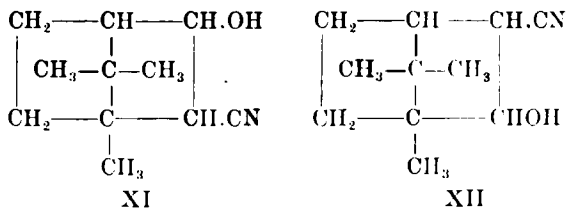
Di questo acido si possono ottenere vari sali metallici qnale il sale dI argento e di rame.

Mentre i sali sono assai stabili, l'acido presenta una stabilità molto minore, tanto che anche spontaneamente perde N_2O e lentamente si trasforma in un'altra sostanza che non ha più carattere acido.

Per riscaldamento questa trasformazione avviene nettamente alla temperatura di 85°.

```
CH2——CH——CH2                         CH2——CH——CH2
|      |      |                        |      |      |
| CH3—C—CH3  |                        | CH3—C—CH3  |        + N2O
|      |      |              →         |      |      |
CH2——C——C:(N2O2CNH)                   CH2——C——C:(CNOH)
       |                                     |
      CH3                                   CH3
      VIII                                  IX
```

Ad un siffatto composto si può assegnare la costituzione di cianidrina della canfora ([3])

```
CH2——CH——CH2
|      |      |
| CH3—C—CH3  |
|      |      |  /OH
CH2——C——C<
       |        \CN
      CH3
       X
```

ma data la facilità con la quale avvengono trasposizioni di gruppi nella molecola della canfora e date le incertezze tutt'ora esistenti sopra la costituzione della pernitroso-canfora ([4]) dalla quale il composto deriva, non sono da escludersi in modo assoluto le formole:

```
CH2——CH——CH.OH                 CH2——CH——CH.CN
|      |      |                  |      |      |
| CH3—C—CH3  |        .         | CH3—C—CH3  |
|      |      |                  |      |      |
CH2——C——CH.CN                   CH2——C——CHOH
       |                                |
      CH3                              CH3
      XI                               XII
```

([3]) La cianidrina della canfora non è conosciuta poichè la canfora, come è noto, non reagisce con acido cianidrico. ([4]) Cfr. *A. Angeli*, questa Gazzetta, **25**, **I**, 406; **II**, 162 e **26**, **II** 29, 34, 45, e 28, I, 11, e Rend accad. Lincei (l. c.).

Ad ogni modo per trattamento con acido cloridrico il gruppo —CN si idrata gradualmente passando prima in amide ed infine conduce alla formazione di due acidi isomeri della formula bruta $C_{11}H_{18}O_2$. Facendo l'idrolisi con acido solforico si ottengono altri due acidi della stessa costituzione bruta, ma diversi dai primi due.

Non potendo in tal guisa arrivare ad una diretta dimostrazione della formula di questa cianidrina, ho ripetuto la reazione del cianuro di potassio con pernitroso-fencone (XIII) nel quale, data la struttura della sua molecola, non sono possibili le isomerie che ho indicato nelle formule XI e XII per la cianidrina della canfora.

Anche in questo caso la reazione avviene con grande facilità:

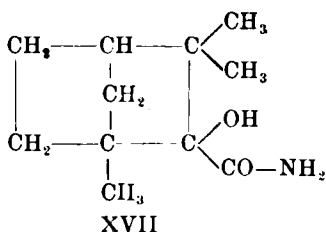
```
                          ,CH3                                  ,CH3
CH2——CH——C<                           CH2——CH——C<
|         |         |  `CH3                  |         |         |  `CH3
|       CH2         |             + KCN =    |       CH2         |
|         |         |                        |         |         |
CH2——C———C:(N2O2)                     CH2——C———C:(N2O2CNK)
          |                                            |
        CH3                                          CH3
        XIII                                         XIV
```

Come è espresso dalla precedente equazione, la reazione avviene in modo identico a quanto fu esposto per la pernitroso-canfora: si ottiene cioè il sale potassico dal quale, per azione degli acidi minerali, si libera un composto acido della composizione $C_{11}H_{17}O_2N_3$ che deve essere considerato con tutta probabilità per la 6-cian-6-fencan-nitroso-idrossilamina (XV)

```
                       ,CH3                                ,CH3
CH2——CH——C<                         CH2——CH——C<
|        |        | `CH3                |        |        | `CH3
|        |        |                     |        |        |
|      CH2        |  OH                 |      CH2        |
|        |        |  |                  |        |        |
|        |        | ,N—N = O            |        |        | ,OH
CH2——C———C<                         CH2——C———C<
         |          `CN                          |          `CN
       CH3                                     CH3
       XV                                      XVI
```

Anche questo composto, specialmente se riscaldato a 83-84° perde N_2O e resta una sostanza non più acida cui credo di poter assegnare la costituzione di cianidrina del fencone (XVI)

Per idrolisi da questa cianidrina si ottiene la amide corrispondente

```
                        CH3
CH2----CH-----C<
 |      |     |   CH3
 |     CH2    |
 |      |     |  OH
CH2----C------C<
        |        CO—NH2
       CH3
      XVII
```

Accanto alla cianidrina (form. XVI), dopo la decomposizione per azione del calore, si trova anche una piccola quantità di un composto isomero con la stessa cianidrina.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra pernitroso-canfora e cianuro di potassio.

Sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina. (Form. VII).

Gr. 5 di pernitroso-canfora disciolti in cc. 15 di alcool e addizionati di una soluzione di gr. 1,5 di cianuro di potassio in 7 cc. di acqua vennero fatti bollire a ricadere per venti minuti.

Evaporata la maggior parte dell'alcool si ottenne la soluzione di un sale potassico che, filtrata e concentrata, lasciò depositare dei cristalli di questo sale.

Aggiunta acqua e acido solforico diluito si ottenne un abbondante precipitato cristallino incoloro che raccolto, lavato con acqua e ben disseccato, si decomponeva a 85° svolgendo protossido di azoto.

È fortemente acido alle carte reattive, si discioglie in alcali caustici e nei carbonati e dalle soluzioni alcaline riprecipita cogli acidi minerali. Il prodotto ottenuto pesava circa gr. 5. Non potè essere analizzato perchè anche spontaneamente a freddo perde protossido di azoto. Resultarono negative le reazioni di Lieberman e di Thiele e Lachman. Ne feci il sale di argento, neutralizzandolo prima con ammoniaca e precipitandolo poi con soluzione di nitrato di argento.

Il sale argentico era bianco, microcristallino, pochissimo solubile in acqua assai stabile allo stato secco. Ben lavato e disseccato nel vuoto fu analizzato.

trov. %: Ag 33,15; N 12,77.

per $C_{11}H_{16}O_2N_3Ag$ calc. : 33,75; 12,76.

Decomposizione al calore della sostanza punto di decomposizione 85°.

Cianidrina della canfora. (Form. X).

La sostanza p. dec. 85° venne riscaldata gradatamente fino a raggiungere la temperatura di 85°. A questa temperatura si nota un vivacissimo sviluppo di protossido di azoto e rimane una sostanza solida in scagliette incolore, lucenti, p. f. 209-210°.

Non aveva reazione acida.

Venne cristallizzato da alcool e disseccato nel vuoto.

trov. %: C 73,65 ; H 9,67 ; N 7,94.
per $C_{11}H_{17}ON$ calc. : 73,74 ; 9,49 ; 7,82.

Saponificazione della cianidrina p. f. 209-210°.

Il composto p. f. 209-210° scaldato con poco acido cloridrico concentrato si discioglie prontamente, ma tosto si rapprende in una massa cristallina incolora. Questa raccolta su filtro, lavata bene con acqua e cristallizzata da acqua si presenta in aghetti piatti p. f. 198°.

Disseccata a 100° e poi in essiccatore fu analizzata.

trov. %: C 66,72 ; H 9,66 ; N 7,35.
per $C_{11}H_{19}O_2N$ calc. : 67,01 ; 9,64 ; 7,10.

Questa sostanza corrisponde quindi alla cianidrina p. f. 209-210° più una molecola di acqua e deve perciò essere considerata come l'ammide corrispondente alla cianidrina stessa.

Come ho detto nella parte generale di questa nota, quando si eseguisce la saponificazione di questa cianidrina con acido cloridrico, si ottengono due acidi.

La cianidrina venne disciolta a caldo in acido cloridrico concentrato e bollita per 80 ore a ricadere, quindi il liquido acido venne diluito con poca acqua e estratto più volte con etere solforico.

Evaporato l'etere, rimase una sostanza oleosa che ben presto si rapprese in una massa cristallina che resultò costituita di un miscuglio di due acidi isomeri. Disciolta la massa con benzolo a caldo e fatta raffreddare la soluzione, si separò una sostanza incolora in cristallini piatti, di reazione acida, p. f. 157-158°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 73,14; H 9,27.

per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : 73,33; 8,89.

Dalle acque madri benzoliche, portate a secco a b. m., riprese con etere di petrolio, si ottenne un altro acido p. f. 90-92° che, analizzato, resultò isomero al precedente.

trov. %: C 73,18; H 9,11.

per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : 73,33; 8,89.

La cianidrina p. f. 208 209° bollita a ricadere con dieci volte il proprio peso di acido solforico al 40 % per 6 7 ore diede una sostanza che, dopo raffreddamento, si rapprese in una massa solida.

Estratta con etere, cacciato il solvente e cristallizzata più volte da etere di petrolio, diede una sostanza cristallina incolora p. f. 137-138°, di reazione acida.

trov. %: C 72,96; H 9,21.

per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : 73,33, 8,89.

L'etere di petrolio di lavaggio concentrato fino a secchezza lasciò un residuo solido che, sottoposto per cinque volte a distillazione in corrente di vapore, diede una sostanza acida cristallina p. f. 108-110° che venne ben disseccata nel vuoto e poi analizzata:

trov. %: C 72,99; H 9,17.

per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : 73,33; 8.89.

I quattro acidi sopra descritti corrisponderebbero per la formula bruta ad acidi bornilen-carbonici; però essendo stabili al permangànato, sembra doversi escludere la presenza di un doppio legame nella loro molecola. Non ho ancora dati sufficienti a stabilire in qual modo sia avvenuta eliminazione di acqua dagli acidi borneol-carbonici che erano da attendersi in siffatte idrolisi.

Reazione fra pernitroso-fencone e cianuro di potassio.

6-cian-fencan-6-nitroso-idrossilamina. (Form. XV).

Gr. 4,5 di pernitroso-fencone disciolti in cc. 9 di alcool vennero mescolati con gr. 2 di cianuro di potassio disciolti in cc. 4,5 di acqua. La soluzione fu fatta bollire a ricadere per 20', indi evaporato l'alcoòl, aggiunta acqua e resa acida per acido solforico diluito.

Si ottenne un precipitato bianco cristallino decomponibile a 83-84°, di reazione acida, solubile in alcali e riprecipitabile con acidi minerali. Saturato esattamente con ammoniaca diede, per aggiunta di nitrato di

argento, un precipitato bianco fioccoso che, lavato con acqua e disseccato, fu analizzato.

trov. %: Ag 31,04 ; N 12,98.

per $C_{11}H_{16}O_2N_3Ag$ calc. : 30,74 ; 12,77.

Decomposizione al calore della sostanza p. dec. 83-84°.

Cianidrina del fencone. (Form. XVI).

Il composto acido p. d. 83-84° riscaldato a questa temperatura svolge rapidamente gas N_2O e si trasforma in un olio che ben presto solidifica.

La nuova sostanza ottenuta, disciolta in etere di petrolio, è costituita da un miscuglio di due composti. L'uno si scioglie più prontamente in etere di petrolio e di poi cristallizza più rapidamente dell'altro che, come è lento nel disciogliersi, così è più lento nel cristallizzare. Valendomi di queste differenze nella solubilità potei separare i due composti cristallizzandoli ripetutamente da etere di petrolio.

Il primo si presenta in cristalli allungati assai grandi, incolori p. f. 166-168° e costituisce la parte maggiore del prodotto della reazione; il secondo è una polvere microcristallina p f. 100-102° e si forma nella reazione in quantità assai piccola.

Il prodotto p. f. 166-168° puro e ben secco fu analizzato.

trov. %: C 73,58 ; H 9,67 ; N 7,83.

per $C_{11}H_{17}ON$ calc. : 73,74 ; 9,49 ; 7,82.

È destrogiro e per gr. 0,5127 sciolti in cc. 10 di alcool si ebbe:

$$[\alpha]_{D 10°,5} = + 15°,12$$

Questa sostanza deve con tutta probabilità essere considerata la cianidrina del fencone.

L'altra sostanza p. f. 100-102° è isomera con quella ora descritta.

All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 73,52 ; H 9,79 ; N 8,04.

per $C_{11}H_{17}ON$ calc. : 73,74 ; 9,49 ; 7,82.

Anche questo prodotto è destrogiro e per gr. 0.2228 disciolti in cc. 10 di alcool si ebbe:

$$[\alpha]_{D 10°} = + 50°,49.$$

Saponificazione delle cianidrine del fencone.

Gr. 3 di cianidrina p. f. 166-168° disciolti a freddo in ce. 20 di una soluzione satura di acido cloridrico gassoso in etere solforico, vennero lasciati a sè per alcuni giorni. Dopo due giorni dal liquido cominciarono a separarsi dei grossi cristalli che raccolti, lavati abbondantemente con acqua e quindi cristallizzati da etere di petrolio fondevano a 170-172°.

Vennero ben disseccati e analizzati:

trov. %: C 66,84; H 9,62; N 7,43.

per $C_{11}H_{19}O_2N$ calc. : 67,01; 9,64; 7,10.

Della cianidrina p. f. 100-102° venne fatta la saponificazione con acido cloridrico etereo al modo stesso che per la cianidrina p. f. 170-172°. Si ottenne in tal guisa un'altra amide isomera con la precedente che fondeva a 116-117°. Purificata da etere di petrolio venne analizzata.

trov. %: N 7,39.

per $C_{11}H_{19}O_2N$ calc. : 7,10.

Per azione della potassa a caldo sopra queste amidi si svolge abbondantemente ammoniaca e si arriva accanto ad altri prodotti a composti acidi che non poterono fino ad ora essere più attentamente studiati.

Ringrazio la Signorina Anna Lena Pelleschi per la diligenza con la quale mi aiutò in questo esperienze.

Firenze. — Laboratorio Chim. Farm. della R. Università. Aprile 1925

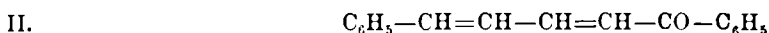
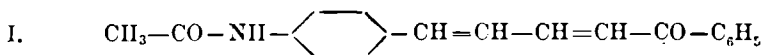
GIUA Michele. — Sulla polimerizzazione di alcuni derivati del cinnamilidenacetofenone.

In un lavoro precedente (1) ho studiato l'influenza del gruppo —$NH—CO—CH_3$ sulla polimerizzazione di alcuni derivati del cinnamilidenacetofenone; fra questi sperimentai col cinnamilidenacetil-p-ami-

(1) Questa Gazzetta, 51, II, 116 (1921).

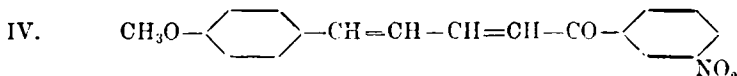
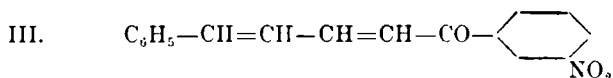
noacetofenone (I), il cui comportamento si può confrontare con quello del cinnamilidenacetofenone (II):

I. $CH_3-CO-NH-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5$

II. $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_5$

Mentre quest'ultima sostanza, come risulta da uno studio di Stobbe e Rucker ([2]), si polimerizza per l'azione della luce in pochi giorni formando un dimero, la prima non dà tale polimero, ma si resinifica.

Ho creduto non privo d'interesse estendere lo studio ad altri derivati del cinnamilidenacetofenone ed ho preso in esame il comportamento del cinnamiliden-m.nitroacetofenone (III) e del p.metossicinnamiliden-m-nitroacetofenone (IV):

III. $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_4(NO_2)$

IV. $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH=CH-CO-C_6H_4(NO_2)$

Queste due sostanze non erano finora conosciute e furono da me ottenute condensando il m-nitroacetofenone rispettivamente con l'aldeide cinnamica e p-metossicinnamica. Anche col cinnamiliden-m-nitroacetofenone ho constatato lo stesso fatto osservato col cinnamilidenacetil-p. aminoacetofenone; esposto cioè sotto l'azione della luce solare oppure dei raggi ultravioletti, non si trasforma nel dimero, bensì in gran parte si resinifica. La tendenza alla resinificazione è già apprezzabile nel cinnamiliden-acetofenone, ma non è tanto sensibile da impedire la trasformazione nella forma dimolecolare, che, sotto l'azione della luce, costituisce realmente il prodotto principale della reazione.

Da queste esperienze risulterebbe che la presenza negli anelli aromatici del cinnamilidenacetofenone di gruppi come $-NH-CO-CH_3$ ed NO_2 favorisca la resinificazione. Questi gruppi sarebbero dunque ***resinofori*** ([3]), almeno quando si trovano presenti nell'anello benzenico, come è il caso delle sostanze da me esaminate.

([2]) Ber. 44, 869, 960 (1911). ([3]) Cfr. A. Eibner. Technische Bedeutung harzbildender Gruppe und harzeigener Bindungen. Zeit. angew. Chem. 36, 33 (1923).

Questi dati sono certamente insufficienti per trarre delle conclusioni di indole generale ; è mia intenzione però di estendere lo studio sperimentale sopra questo argomento.

In questa nota vengono inoltre descritti i sistemi binari del cinnamilidenacetofenone con le seguenti sostanze : o—e p–cloronitrobenzene, p-bromonitrobenzene, m–dinitrobenzene, 1.2.4-bromodinitrobenzene, p-aminoacetofenone e timochinone.

PARTE SPERIMENTALE.

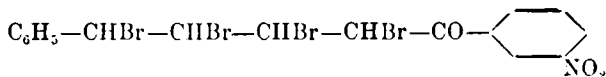
Cinnamiliden-m-nitroacetofenone (formula III).

Gr. 20 di m.nitroacetofenone [1], disciolti in 200 cc. di alcool, si trattano con gr. 16 di aldeide cinnamica e 10 cc. di soluzione acquosa al 15 % di idrossido di sodio, agitando continuamente. Dopo poco si separa una abbondante sostanza giallastra, cristallina, che filtrata alla pompa e seccata pesa gr. 23. Il prodotto si cristallizza dal benzene e si ottiene in prismi gialli, lucenti, che fondono a 135-136°.

trov. % : C 73,29 ; H 4,71 ; N 5,32 ;
per $C_{17}H_{13}O_3N$ calc. : 73,10 ; 4,70 ; 5,00.

La sostanza è solubile in benzene, cloroformio e acetone, poco in alcool, etere etilico e solfuro di carbonio, pochissimo in etere di petrolio. Con acido solforico conc. da una colorazione rosso-lampone.

Tetrabromotetraidrocinnamiliden-m.nitroacetofenone.

$$C_6H_5-CHBr-CHBr-CHBr-CHBr-CO-C_6H_4(NO_2)$$

Gr. 3 di cinnamiliden-m-nitroacetofenone, disciolti in 30 cc. di cloroformio anidro, si trattano con una soluzione cloroformica di bromo al 10 %, fino ad ottenere una colorazione rossa persistente e raffreddando con ghiaccio. Dopo circa 15' si aggiunge al liquido un volume uguale di etere di petrolio ; si separa una massa cristallina, colorata lievemente

[1] Il m.nitroacetofenone (p. f. 76-77°) fu ottenuto nitrando l'acetofenone con acido nitrico fumante, secondo le indicazioni di P. Biginelli [questa Gazzetta 24, I, 437 (1894)].

in giallo, che si cristallizza dal benzene. Si ottengono lamelle bianche, lucenti, che fondono a 203-204° con sviluppo gassoso.

trov. %: Br 52,87 ;

per $C_{17}H_{13}O_3NBr_4$ calc. : 53,38.

La sostanza è solubile in benzene, cloroformio, acetone, poco solubile in alcool, etere di petrolio e solfuro di carbonio.

p-**Metossicinnamilideo-m-nitroacetofenone** (formula IV).

Gr. 1,6 di m-nitroacetofenone disciolti a debole calore in 40 cc. di alcool si trattano con gr. 1,6 di aldeide p-metossicinnamica ([5]) e 1,5 cc. di NaOH al 15 %. Si agita e dopo poco si separa una abbondante sostanza gialla, che si cristallizza dall'alcool. Aghetti gialli che fondono a 157-158°.

trov. %: C 69,83 ; H 5,31 ; N 4,92 ;

per $C_{18}H_{15}O_4N$ calc. : 69,90 ; 4,86 ; 4,53.

La sostanza è solubile in alcool, benzene, cloroformio, acetone, solfuro di carbonio, poco in etere di petrolio ed etere etilico. Con acido solforico conc. dà una colorazione rosso-violetta.

Azione della luce solare e dei raggi ultravioletti sul cinnamiledin-m-nitrocetofenone. – Gr. 5 di cinnamiliden-m-nitroacetofenone, disciolti in 50 cc. di cloroformio, furono esposti per 15 giorni all'azione della luce solare in recipiente di vetro chiuso. All'apertura del tubo non si notò nessuna pressione. Evaporato fino ad $^1/_3$ il solvente, il residuo si trattò con un eccesso di etere di petrolio, ottenendo così la separazione di una massa semisolida, vischiosa. Lasciata a sè per molti giorni questa resina indurisce e mostra una frattura simile a quella della colofonia. Dopo aver assunto questo aspetto fonde fra 65° e 70°, rigonfiandosi.

Si scioglie facilmente in cloroformio, benzene, acetone e solfuro di carbonio (a caldo), poco in alcool ed etere di petrolio.

Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-violetta, oscura. La resinificazione dello stesso cinnamiliden-m-nitroacetofenone fu ottenuta sottoponendo una soluzione cloroformica del chetone in un tubo di quarzo per 12 ore all'azione dei raggi ultravioletti (distanza cm. 45) ottenuti con una lampada a vapori di mercurio del tipo N della Ditta Gallois e C. di Lione (Amp. 2,5 ; Volt. 110).

([5]) L'aldeide p.metossicinnamica fu preparata col metodo di Scholtz e Wiedemann [Ber. 36. 853 (1903)]. Per quanto il rendimento non sia molto elevato, il metodo è abbastanza pratico. L'aldeide ottenuta fondeva a 59-60°.

120°
110°
100°
90°
80°
70°
60°
50°
40°
30°
20°
0%
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100%
III
II
I

Fig. 1.

110°
100°
90°
80°
70°
60°
50°
40°
30°
20°
0%
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100%
III
I
II
IV

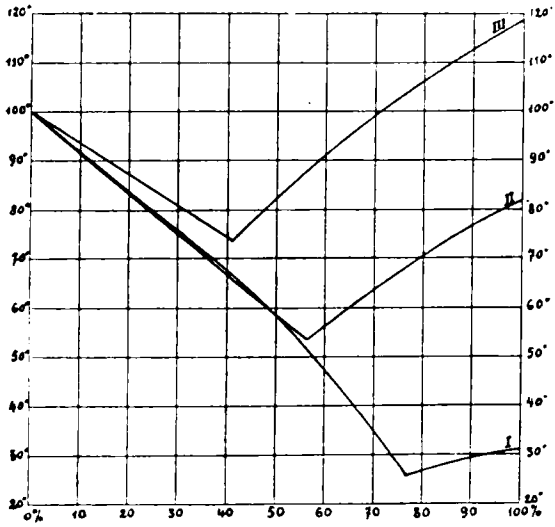
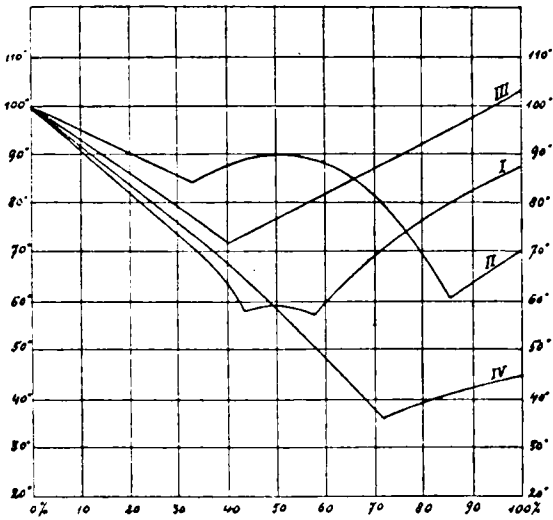



Fig. 2

SISTEMI BINARI COL CINNAMILIDENACETOFENONE.

(In collaborazione con Guido Guastalla).

I. — Sistema Cinnamilidenacetofenone-o.cloronitrobenzene. - (Figura 1, I).

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di o.cloronitr.	% in peso di Cinnamilid.	% in peso di o.cloron.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7.0295	0	100	0	100°	—
»	1.2976	84.42	15.58	87°.5	—
»	2.8334	71.20	28.80	76°.9	—
»	3.6228	65.99	34.01	71°.3	—
»	4.6114	60.39	39.61	67°.3	—
»	5.3113	56.96	43.04	64°.8	—
»	7.7041	47.71	52.29	56°.6	—
»	9.1313	43.50	56.50	50°.7	—
»	10.9692	39.06	60.94	44°.3	—
0	7.4352	0	100	31°.7	—
0.6228	»	7.73	92.27	29°.7	—
2.2417	»	23.17	76.83	26°.3	25°.8
3.0909	»	29.36	70.64	34°.0	25°.8
4.0847	»	35.46	64.54	39°.4	—

II. — Sistema Cinnamilidenacetofenone-p.cloronitrobenzene. - (Figura 1, II).

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di p.cloronitr.	% in peso di Cinnamilid.	% in peso di p.cloronitr.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7.9943	0	100	0	100°	—
»	1.1767	87.17	12.83	88°.9	—
»	2.6646	75.00	25 00	79°.2	—
»	4 0338	66 46	33.54	72°.2	—
»	5.1495	60.82	39.18	66°.9	55°.0
»	6.9218	53.60	46.40	59°.6	54°.8
»	8.0954	49.69	50.31	56°.1	54°.8
»	10.3673	43.54	56.46	54°.7	—
0	8.1236	0	100	81°.8	—
0 9720	»	10.69	89 31	76°.7	—
2.1153	»	20.66	79.34	70°.6	—
2.6199	»	24.39	75.61	68°.2	—
3.5580	»	30 46	69 54	63° 8	—
4.5190	»	35.74	64.26	59°.5	54°.9
6.0324	»	42.61	57.39	54°.9	—

III. — **Sistema Cinnamilidenacetofenone - p.bromonitrobenzene.** - (Figura 1, III).

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di p.bromonitr.	$^{0}/_{0}$ in peso di Cinnamilid.	$^{0}/_{0}$ in peso di p.bromon.	Inizio della solidificazione	Temperatura entettica
6.9346	0	100	0	100°	—
»	1.0113	87.27	12.73	90°.0	—
»	2.1619	76.23	23.77	83° 2	—
»	3.0342	69.56	30.44	78°.4	—
»	3.6777	65.34	34.66	76°.0	—
»	4.6309	59.96	40 04	74°.0	—
»	5.2706	56.82	43.18	74°.5	74°.0
»	6 2484	52.60	47.40	79°.2	74°.0
»	7.2934	48.74	51.26	83°.1	—
»	8.1644	45.93	54.07	87° 2	—
»	11.1888	38.26	61.74	92°.6	—
0	7.9400	0	100	118°.0	—
0.5587	»	6.57	93.43	114°.5	—
1.3398	»	14.44	85.56	110°.0	—
2.3760	»	23.03	76.97	104°.5	—

IV. — **Sistema Cinnamilidenacetofenone - m.dinitrobenzene.** - (Figura 2, I).

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di m.dinitrob.	$^{0}/_{0}$ in peso di Cinnamilid.	$^{0}/_{0}$ in peso di m.dinitr.	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
7.9006	0	100	0	100°	—
»	1.1686	87.11	12.89	88°.6	—
»	2.0089	79.73	20.27	81°.5	—
»	2.6823	74.65	25.35	77°.6	—
»	4.1468	65.58	34 42	71°.4	—
»	5.2025	60.30	39.70	66°.6	57°.85
»	6.0768	56.52	43.48	57°.85	—
»	7.0358	52.89	47.11	59°.0	—
»	8.3064	48.75	51.25	57°.8	—
0	7.8875	0	100	87°.8	—
0.4889	»	5.84	94.16	84°.7	—
1.0587	»	11.83	88.17	82°.1	—
1.9522	»	19.84	80 16	77°.1	—
3.1065	»	28.26	71.74	70°.2	—
3.9847	»	33.56	66.44	66°.3	—
5.6669	»	41.81	58.19	57°.6	-
7.4330	»	48 52	51.48	58°.0	57°.6

V. — **Sistema Cinnamilidenacetofenone - 1. 2. 4. bromodinitrobenzene. - (Figura 2, II).**

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di bromodinitr.	°/₀ in peso di Cinnamilid.	°/₀ in peso di bromodin.	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
7.8802	0	100	0	100°	—
»	0.8232	90.54	9 46	93°.6	—
»	1.3952	84.96	15.04	91°.0	—
8.0207	3.9120	67.22	32.78	84° 75	—
»	5.0870	61.19	38.81	86°.8	84°.7
»	7.6006	51.34	48.66	89°.9	—
0	8.0038	0	100	68°.9	—
0.8388	»	9.49	90.51	64°.1	61°.2
1.6762	»	17.32	82.68	65°.5	61°.2
2.4721	»	23.60	76.40	75°.5	—
3.3246	»	29 35	70 65	81°.4	—
5.2015	»	39.39	60.61	88°.0	—
6.5193	»	44.89	55.11	89°.8	—
6.8752	»	46.21	53.79	90°.0	—

VI. — **Sistema Cinnamilidenacetofenone - p.aminoacetofenone. - (Figura 2, III).**

Quantità di cinnamilid.	Quantità di aminoacetof.	°/₀ in peso di cinnamilid.	°/₀ in peso di aminoacet.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
8.0301	0	100	0	100°	—
»	0.7767	91.18	8 82	92°.4	—
»	2.1035	79.24	20.76	84°.8	—
»	2.8214	74 00	26.00	79°.7	—
»	3.7126	68.38	31.62	77°.3	—
»	4.9169	62.02	37.98	74°.8	72°.8
»	6.8781	53.86	46.14	74°.9	72°.8
0	7.7689	0	100	104°.0	—
1.0397	»	11.80	88.20	95°.6	—
1.9239	»	19.85	80.15	92°.2	—
2.9985	»	27 85	72.15	88°.6	—
4.0966	»	34.53	65 47	84°.6	72°.4
5.9429	»	43.34	56.66	80°.3	72°.5
6.5232	»	45.64	54.36	78°.4	72°.7
7.0091	»	47.43	52.57	77°.1	72°.8

VII. — **Sistema Cinnamilidenacetofenone - timochinone.** - (Figura 2, IV).

Quantità di Cinnamilid.	Quantità di timochinone	% in peso di cinnamilid.	% in peso di timochinone	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7.1038	0	100	0	100°	—
»	1.0061	87.59	12.41	89°.2	—
»	1.9376	78.57	21.43	82°.6	—
»	3.4574	67.26	32.74	73°.4	—
»	4.8778	59.29	40.71	67°.9	—
»	7.0969	50.02	49.98	59°.1	—
»	7.5807	48.38	51.62	57°.2	37°.4
0	7.8952	0	100	44°.9	—
0.6570	»	7.68	92.32	42°.5	—
1.5473	»	16.39	83.61	39°.2	37°.4
2.4369	»	23.59	76.41	37°.4	—
3.2315	»	29.04	70.96	37°.6	—
5.0803	»	39.15	60.85	43°.2	37°.4

I. — Dalla curva di equilibrio del sistema binario cinnamilidenacetofenone-o.cloronitrobenzene si desume la formazione di un eutettico che solidifica a 25°,8, alla concentrazione in peso di circa il 24 % di cinnamilidenacetofenone.

II. — Nel sistema binario cinnamilidenacetofenone-p.cloronitrobenzene si nota un eutettico che solidifica a 54°,8, alla concentrazione di circa il 43 % di cinnamilidenacetofenone.

III. — Nel sistema binario cinnamilidenacetofenone-p.bromonitrobenzene si ha la formazione di un semplice eutettico che solidifica a 74°, alla concentrazione di circa il 40 % di p.bromonitrobenzene,

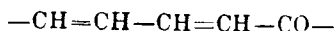
IV. — Nel sistema cinnamilidenacetofenone-m.binitrobenzene si ha la formazione di un composto di addizione, fortemente dissociato nello stato fuso, risultante da 2 molecole di cinnamilidenacetofenone e 3 molecole di m.binitrobenzene. Per questo composto si calcola il 48.15 % di cinnamilidenacetofenone; esso fonde a circa 59°.

V. — Nel sistema cinnamilidenacetofenone-1.2.4-bromodinitrobenzene si nota la formazione di un composto di addizione equimolecolare, il quale fonde a circa 90°. L'eutettico fra il composto e il bromodinitrobenzene solidifica a 61°,2; quello fra il composto ed il cinnamilidenacetofenone solidifica a 84°,7.

VI. — Nel sistema cinnamilidenacetofenone-p.aminoacetofenone si nota la formazione di un eutettico che solidifica a 72°,5, alla concentrazione di circa il 47 % di p.aminoacetofenone.

VII. — Nel sistema cinnamilidenacetofenone-timochinone comparisce un semplice eutettico, che solidifica a 37°,4, alla concentrazione di circa il 25 % di cinnamilidenacetofenone.

Dallo studio dei sistemi binari cennati si deduce che il cinnamilidenacetofenone forma solo composti di addizione coi polinitroderivati aromatici, come si poteva prevedere da ricerche precedenti di uno di noi [6]. Particolarmente interessante è il composto di addizione dell'1.2.4-bromodinitrobenzene, la cui formazione si può spiegare con lo spiegamento di linee di valenza fra i gruppi nitrici e l'atomo alogenico labile del bromodinitrobenzene e l'aggruppamento

$$-CH=CH-CH=CH-CO-$$

contenuto nel cinnamilidenacetofenone.

Torino. — **Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico. Aprile 1925.**

BONINO O. B. — Studi di spettrochimica nell'ultrarosso. - (IX). Sull'origine delle bande di assorbimento impropriamente attribuite ai gruppi CH_3 e CH_2.

In alcuni lavori precedenti [1] ho cercato di dimostrare come la banda ultrarossa di assorbimento presentata dai composti idrogenati del carbonio con un massimo a circa 3,4 μ sia da attribuirsi nelle molecole dei composti contenenti gruppi CH, CH_2 e CH_3 ad oscillatori lineari formati da atomi di idrogeno che oscillano attorno alla posizione d'equilibrio loro imposta dal legame col rispettivo atomo di carbonio.

E ciò in contrapposto all'idea di Julius [2] riprodotta da quasi tutti gli sperimentatori anche recenti [3] che si sono occupati di questa banda, che la stessa sia dovuta ai gruppi CH_2 e CH_3 presenti nella molecola.

Questa affermazione di Julius è assai imprecisa. Essa sarebbe giusta in quanto volesse affermare che l'introduzione di questi gruppi in una

(6) Questa Gazzetta. 46, I. 290 (1916).

(1) Questa Gazzetta, 53, 55 575. (2) Oefversigt af Kongl. Vetnsk Akad. Stockolm 5, 549 (1889); 5. 331 (1890).

molecola di un composto porta all'apparire della detta banda di assorbimento.

Ma allora la stessa non porterebbe ad una spiegazione fisico-chimica della banda in questione ma costituirebbe solo una grezza osservazione empirica.

D'altra parte se si volesse interpretare ciò che afferma Julius come una spiegazione fisico-chimica vera e propria della suddetta banda di assorbimento, ovverosia se gli si volesse attribuire il significato che l'assorbimento è causato da oscillatori costituiti da gruppi CH_2 e CH_3 capaci di oscillare attorno alla posizione di equilibrio imposto loro dal legame chimico colla restante molecola, allora tale spiegazione sarebbe nettamente da rigettare.

Ed a sostenere questa mia affermazione vale sia quanto fino ad oggi ho pubblicato in proposito, sia quanto verrò in questa nota esponendo.

Riassumendo le principali ragioni, direi prettamente sperimentali, che a ciò già ho pubblicato sono: *a*) che anche composti idrogenati non contenenti carbonio (esempio acqua, idracidi, ammoniaca) presentano una banda di assorbimento analoga a quella in questione con un massimo posto presso a poco nella stessa posizione dello spettro ultrarosso (3 — 4 μ) (4) *b*) che il coefficiente massimo di assorbimento di detta banda nelle sue variazioni da composto a composto segue quantitativamente le variazioni del numero degli atomi di idrogeno per molecola *indipendentemente dal numero degli atomi di carbonio presenti* (5).

* * *

La moderna teoria quantica degli spettri attribuisce l'assorbimento delle frequenze caratteristiche delle bande di un composto nell'ultrarosso a variazioni quantiche di energia di oscillatori costituiti da atomi o gruppi di atomi legati elasticamente nelle molecole. Il principio di corrispondenza di Bohr (6) ci pone poi una corrispondenza tra queste frequenze assorbite ultrarosse per così dire « quantiche » e le frequenze caratteristiche di oscillazione per così dire « meccaniche » (che per semplicità di ragionamento supporremo armoniche) che sono imposte agli

(3) Cito per es. oltre Coblentz. Invest. of Infr. Spectra Carnegie 1905: Jean. Lecomte Contribution a l'etude de l'absorption des Rayons infrarouges par les composés organiques (La Lino General), Paris 1924. (4) Questa Gazzetta, 53, 576 (923). (5) Questa Gazzetta, 55, (1925). (6) V. per es. in Atomes et Electrons Conseil de Physique Solvayt 248 (1921).

oscillatori stessi dalla meccanica classica astraendo dalla teoria dei quanti. Ora la frequenza meccanica (numero di oscillazioni per secondo) di una particella di massa m (atomo o grupo di atomi) che oscilla armonicamente attorno alla sua posizione di equilibrio imposta alla stessa dal legame che l'unisce al resto della molecola ci è data in generale della meccanica (7):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

dove K è una costante dipendente dalla forza di legame della particella oscillante col resto della molecola.

Quindi innanzi tutto la stessa frequenza non potrebbe corrispondere indifferentemente ai gruppi CH_2 e CH_3 poichè avendo questi una massa differente dovrebbero presentare oscillando per es. in uua molecola alifatica frequenze diverse. Ma si può obbiettare che data la piccola differenza di massa che intercede fra un CH_2 e un CH_3 la relativa differenza della frequenza potrebbe essere così piccola da rientrare negli errori sperimentali. E difatti supponendo K costante si giunge a differenze nella posizione della banda inferiori a μ 0,01 quantità che spesso non è nettamente apprezzabile nelle ordinarie esperienze in questa parte di spettro. Ma si può ancora osservare che un CH_3 (gruppo primario) è unito per un solo legame al resto della molecola mentre, un CH_2 (gruppo secondario) è unito per due legami. Ne dovrebbe derivare di qui una variazione non indifferente nella costante K dipendente dalla forza di legame e quindi una sensibile variazione di ν. Cioè la stessa frequenza non potrebbe attribuirsi indifferentemente all'uno o all'altro dei due gruppi atomici.

La questione viene però nettamente risolta dalle osservazioni seguenti dedotte dall'esame di valori sperimentali di assorbimento che ho determinato nello spettro ultrarosso (8). Queste mie esperienze infatti escludono in modo assoluto che siano i gruppi CH_2 e CH_3 a costituire gli oscillatori a cui va riferita la banda a 3,4 μ circa.

Consideriamo due gruppi CH_3 uniti a formare una molecola di etano. L'etano presenta (9) la banda di assorbimento ultrarossa con massimo a circa 3,4 μ. Perchè questa fosse dovuta nell'etano all'oscillazione dei due gruppi CH_3 rispetto alla loro reciproca posizione di equilibrio

(7) V. per es. Christiansen-Müller Theoretische Physik„ 27 (1921). (8) Questa Gazzetta, (1925). (9) *Coblentz*, Op. cit.

dovremmo considerare la molecola dell'etano come un oscillatore lineare costituito da due particelle 1) e 2) di massa uguale a un (CH_3) che oscillano attorno al loro centro di gravità ([10]).

La frequenza di detto oscillatore, ci è data da:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(F)}{M}}$$

dove (F) è una quantità legata alla forza di legame tra le due parti dell'oscillatore (nel nostro caso fra i due gruppi CH_3 nella molecola dell'etano), e M la cosidetta « massa risultante » data dalla relazione:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

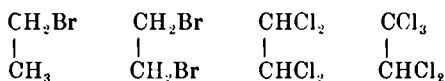
ovvero:

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Dove in generale m_1 e m_2 sono le rispettive masse dei due gruppi oscillanti. Nel caso dell'etano poichè i due gruppi oscillanti (CH_3) sarebbero uguali si avrebbe:

$$M = \frac{m}{2}$$

Supponiamo ora di sostituire agli idrogeni dei gruppi CH_3 dell'etano successivamente degli atomi di alogeno per formare i composti:

CH_2Br	CH_2Br	$CHCl_2$	CCl_3
|	|	|	|
CH_3	CH_2Br	$CHCl_2$	$CHCl_2$

Le molecole di tutti questi composti formeranno nell'ipotesi suaccennata degli oscillatori costituiti da due gruppi oscillanti CX (indicando con X il numero totale di atomi di alogeno o di idrogeno uniti all'atomo di carbonio). Però dato che le masse delle parti oscillanti sono variate e poichè è supponibile come c'insegna l'esperienza chimica che la forza di legame tra carbonio e carbonio sia sempre approssi-

([10]) Kratzer Zeits. f. phys., 3, 289 (1920).

mativamente la stessa ne verrebbe di conseguenza che le frequenze delle radiazioni assorbite da detti oscillatori non dovrebbero più coincidere con quelle che nell'etano si attribuivano ai gruppi CH_3 dovrebbero differire per ciascuno dal composto alogenato precedente che presenta variazioni di massa. Da quanto si è visto si dovrebbe verificare il rapporto: (indicando le lunghezze d'onda di massimo assorbimento con 0 per l'etano, 1 per il bromuro di etile, 2 per il bromuro di etilene, 3 per il tetracloro etano, 4 per il pentacloroetano):

$$\lambda_0 : \lambda_1 \ \lambda_2 : \lambda_3 : \lambda_4 = \sqrt{M_0} : \sqrt{M_1} : \sqrt{M_2} : \sqrt{M_3} : \sqrt{M_4}$$

Da cui tenendo per $\lambda = 3{,}38 \ \mu$ (valore trovato da Coblents) ne verrebbe:

$$\lambda_1 \ (CH_3-CH_2Br) = 4{,}45 \ \mu$$
$$\lambda_2 \ (CH_2Br-CH_2Br) = 8{,}43 \ \mu$$
$$\lambda_3 \ (CHCl_2-CHCl_2) = 7{,}98 \ \mu$$
$$\lambda_4 \ (CCl_3-CHCl_2) = 8{,}64 \ \mu$$

Viceversa l'etano ed i composti alogenati su descritti presentano ([11]) tutti la stessa banda di assorbimento a circa 3,4 μ e la frequenza caratteristica di massimo assorbimento è, si può dire, la stessa per tutti.

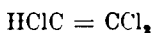
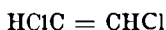
Riassumo nella tabella seguente le frequenze di massimo assorbimento per i detti composti:

Composto	$CH_3.CH_3$	$CH_3.CH_2Br$	$CH_2Br.CH_2Br$	$CHCl_2.CHCl_2$	$CCl_3.CHCl_2$
ν max $\times 10^{-12}$	88,76	85.11	88,11	88 11	88,11
λ max in μ	3,38	3.40	3,40	3,40	3,40

Se si volesse mettere in accordo tale fatto con l'ipotesi che siano i gruppi CH_3 a provocare la banda di assorbimento a 3,4 μ nell'etano bisognerebbe supporre che negli alogeno derivati presi in considerazione la forza di legame tra i due atomi di carbonio potesse variare fino a circa *sette volte* quella relativa al legame C – C dell'etano. Ora ciò è in disaccordo con tutti i dati sperimentali chimici e chimico-

([11]) Atti Soc. Lig. Sc. e Let, I, 4, 204 1922).

fisici che possediamo circa il legame C—C nelle molecole a catena aperta.

Aggiungerò che se anche i due gruppi supposti oscillanti in molecole analoghe alle precedenti sono uniti da un doppio legame come per esempio nei due composti:

$$HClC = CHCl$$
$$HClC = CCl_2$$

La frequenza di assorbimento nella regione ultrarossa in questione resta pressocchè invariata.

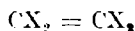
Composto	CHCl=CHCl	CHCl=CCl$_2$
ν max $\times 10^{-12}$	88,11	88,11
λ max in μ	3,40	3,40

Un'ultima obbiezione potrebbe essere questa: si potrebbe supporre che gli atomi di carbonio data la diversità di massa degli atomi coi quali sono uniti nei composti citati, godano di una certa indipendenza nelle loro oscillazioni. Attribuendo allora la banda ricordata all'oscillatore C—C. Ci si potrebbe aspettare che la posizione della stessa non subisse notevoli variazioni sostituendo agli idrogeni dei composti citati degli atomi di alogeno che, al pari dell'idrogeno, hanno una massa assai diversa da quellà dell'atomo di C.

Tale obiezione però cade subito se si pensa che i composti completamente alogenati non presentano la detta banda mentre quelli parzialmente alogenati la presentano, e che le posizioni per la stessa banda relativa ai composti:

$$CX_3 - CX_3$$

Sono pressochè identiche a quelle relative ai composti:

$$CX_2 = CX_2$$

Ora se si volesse attribuire al legame C—C la banda suddetta nè questa dovrebbe scomparire solo nei composti totalmente alogenati,

nè dovrebbe restare immutata nella sua posizione nei composti contenenti un doppio legame.

Mi pare quindi che le ragioni che io ho pubblicato in diverse note dal 1923 ad oggi dimostrino chiaramente come non sia più il caso di attribuire ai gruppi CH_2 e CH_3 la banda di assorbimento presentata nello spettro ultrarosso a circa 3,4 μ dai composti organici contenenti idrogeno legato al carbonio e che si possano invece meglio interpetrare i fatti supponendo che la stessa banda sia dovuta ad oscillatori costituiti da atomi di idrogeno che oscillano attorno alla posizione di equilibrio imposto loro dal legame col rispettivo atomo di carbonio supposto questo in riposo rispetto ai moti oscillatori relativi alla banda in questione.

Ho rilevato con piacere come recentissimamente due fisici: Jos. W. Ellis (Phys Rev. 23, 48 1924) e Th. Dreisch (Zeits für Wssent. Photok. Photophys. u. Photogr. XXIII 3-4 dicembre 1924) siano entrati nell'ordine di idee che io ho espresso e sostenuto fin dal 1922 in un mio lavoro apparso sugli « Atti della Società Ligustica di Scienze e Lettere » ([12]) a cui teneva dietro nel 1923 un'altro lavoro in proposito apparso su questa Gazzetta e quindi altri lavori ancora più recenti ([13]).

I citati autori infatti convengono ad attribuire al legame C—H anzichè ai gruppi CH_2 e CH_3 le bande considerate nella presente nota.

Bologna. — Istituto di chimica generale della R. Università. Aprile 1925.

DI CAPUA Clara. — Le durezze delle leghe ternarie di piombo, bismuto, cadmio.

Le durezze delle leghe binarie Pb-Cd, Cd-Bi, Pb-Bi, sono state da me studiate e presentano le seguenti caratteristiche.

Nella serie Pb-Cd ([1]) l'entrata del cadmio in soluzione solida nel piombo aumenta considerevolmente la durezza del piombo; nelle leghe dal 2-100 % di cadmio la durezza varia invece linearmente con la composizione. La ricottura non modifica l'aspetto della curva.

([12]) Questa Gazzetta, 53, 575 (1923); Atti Soc. Lig. Sc. Let, 3. 2 (1924) ([13]) Questa Gazzetta, 55, 341-48 (1925).

([1]) Rend. Accad. Lincei, 33, V, Sem. I, 293 (1924).

Nella serie Cd-Bi ([2]) le leghe non ricotte presentano un massimo di durezza in corrispondenza dell'eutettico (40 % Cd), massimo che scompare con la ricottura.

Lo stesso succede nelle leghe Pb-Bi ([3]): in quest'ultimo caso la durezza massima si ha nella lega al 34 % Bi che rappresenta la soluzione solida satura di bismuto nel piombo.

Per stabilire il diagramma di durezza delle leghe ternarie ho studiato una serie di sezioni opportunamente scelte nel triangolo delle concentrazioni Pb-Bi Cd (fig. 1).

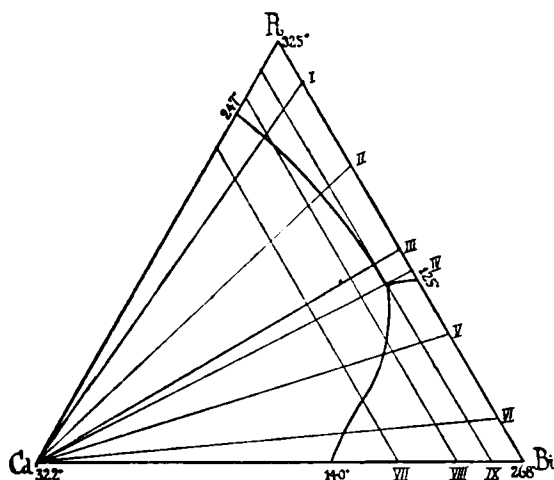



Fig. 1.

Le sezioni esaminate sono indicate nella figura: in quelle da I a VI è costante il rapporto Pb:Bi; in quello da VII a IX è costante la percentuale del cadmio.

Le durezze sono state misurate nella maniera solita da me precedentemente indicata. I risultati delle misure sono riportati nelle tabelle da 1 a 9 e riassunti nei diagrammi delle figure da 2 a 10.

([2]) Rend. Accad. Lincei, 33, V, Sem. I, 28 (1924). ([3]) Loc. cit.

TABELLA I. - *Sezione* n. 1.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0|0			DUREZZA		
	Pb	Bi	Cd		dopo 720 ore di ricottura	dopo 1200 ore di ricottura
1	90	10	—	7,26	6,50	6,50
2	89	9,9	1	10,34	6,90	6,80
3	88,2	9,8	2	11	7,25	7,20
4	87,3	9,7	3	11.26	7,60	7,40
5	81	9	10	12,90	9,7	9
6	78,3	8,7	13	14,40	10,45	9,40
7	77,4	8,6	14	15,60	10,90	9,50
8	72	8	20	14,2	10,5	10,10
9	67,5	7,5	25	13,41	10	10.50
10	63	7	30	13	9,8	10,70
11	54	6	40	12,31	10,06	11
12	45	5	50	12,31	11,36	12
13	36	4	60	13,52	12	13
14	27	3	70	13,95	13,17	14
15	18	2	80	15,04	14,20	14,80
16	9	1	90	16,60	15.90	15,80
17	—	—	100	18,15	18.15	18,15

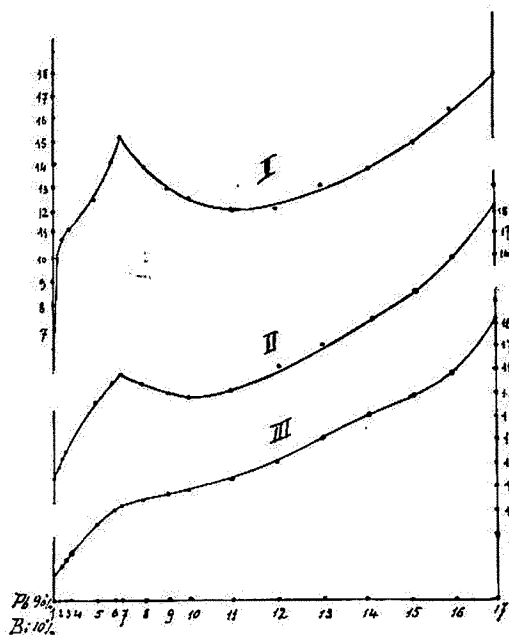



Fig. 2.

Come si vede la durezza di queste leghe varia notevolmente con la ricottura (fig. 2). Nelle leghe di getto ricompare in certo modo il fenomeno già osservato nelle serie binarie e cioè la lega 7, la quale come si può vedere dalla figura 1, dove è riportato il diagramma di fusione delle leghe ternarie studiato da Barlow [1], si trova nella curva eutettica Cd + Pb e risulta perciò costituita soltanto di eutettico binario e ternario (quest'ultimo in piccola quantità), presenta un massimo di durezza.

E' notevole il fatto che detto massimo compare in corrispondenza della curva eutettica Pb + Cd mentre nelle leghe binarie nulla di simile è stato da me osservato, a differenza di quanto, come ho detto, si verifica nelle altre due serie binarie Pb-Bi e Cd-Bi.

Il massimo si attenua con la ricottura a 85° per 720 ore in bagno di olio di vasellina (curva II), e la variazione di durezza con la concentrazione mostra di assumere un andamento quasi lineare prolungando la ricottura per 1200 ore (curva III).

Tabella II.

Sezione n. 2.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
18	70	30	—	9,05	10,63
19	68.6	29,4	2	8,80	10,65
20	67,9	29,1	3	8,48	10,70
21	67,2	28,8	4	8,38	10,75
22	63,7	27,3	9	9,53	10,88
23	63	27	10	9,76	11
24	56	24	20	11,36	11,36
25	49	21	30	12,31	11,82
26	42	18	40	13,20	12,45
27	35	15	50	13.95	13,65
28	28	12	60	15,04	14,64
29	21	9	70	15,90	15,25
30	14	6	80	16,65	16
31	7	3	90	17,25	17
17	—	—	100	18,15	18,15

(1) Z. Anorg. Chem. **70**, 178 (1911).

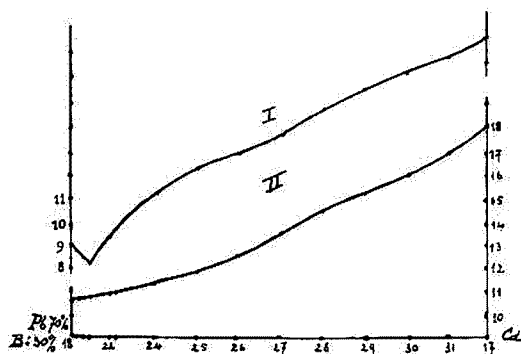



Fig. 3.

All'opposto della sezione precedente in questa seconda sezione si osserva nelle leghe di getto un minimo corrispondente alla composizione Pb 67,2, Bi 28,8, Cd 4, minimo che scompare con la ricottura.

Il minimo corrisponde all'incirca alla composizione della lega che non presenta separazione secondaria ma passa direttamente dalla primaria alla terziaria. E' essa pertanto la lega con la proporzione massima di eutettico ternario.

TABELLA III.

Sezione n. 3.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA		
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura	dopo 720 ore di ricottura
32	50	50	—	11,82	11,98	11,98
33	49	49	2	10,58	11,60	12,02
34	48	48	4	9,50	11,46	12,06
35	47,5	47,5	5	9,22	11,10	12,08
36	47	47	6	9,05	10	12,12
37	46	46	8	8,38	11,15	12,16
38	45	45	10	9,25	11,15	12,20
39	42,5	42,5	15	9,30	11,20	12,30
40	40	40	20	10,64	11,38	12,50
41	35	35	30	11,82	11,82	12,90
42	30	30	40	12,95	12,15	13,40
43	25	25	50	13,95	13	13,80
44	20	20	60	15,20	13,27	14,20
45	15	15	70	15,60	13,98	15
46	10	10	80	16,60	15,25	16
47	5	5	90	17,30	16,65	17
17	—	—	100	18,15	18,15	18,15

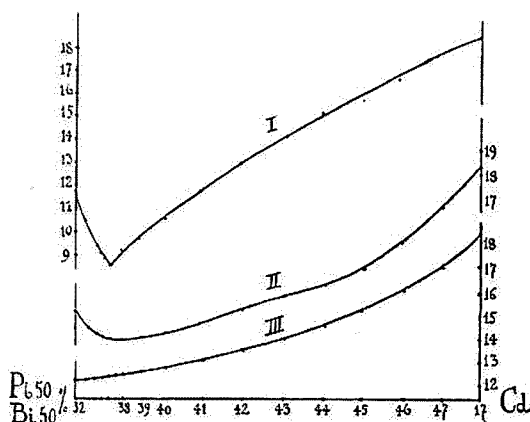



Fig. 4.

Nella sezione n. 3 si ripetono più accentuati i fenomeni della sezione precedente. Il minimo si osserva ancora nella lega con la proporzione massima di eutettico ternario: esso diminuisce con una ricottura di 300 ore (curva II) e sparisce dopo 700 ore (curva III).

TABELLA IV.

Sezione n. 4.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 720 ore di ricottura
48	45	55	—	12,70	11,45
49	44,1	53,9	2	11,63	11,98
50	43,2	52,8	4	10,60	12
51	42,3	51,7	6	9,90	12,04
52	41,85	51,15	7	9.20	12,06
53	31,4	50,6	8	8,85	12,08
54	40.95	50,05	9	8,76	12,10
55	40,5	49,5	10	9,76	12.12
56	39,5	48,4	12	10,14	12.20
57	36	44	20	11,10	12.30
58	33.75	41,25	25	11,36	12,40
59	27	33	40	12	12,70
60	22,5	27,5	50	12,40	13,10
61	18	22	60	13,08	13,50
62	13,5	16,5	70	13,74	14,10
63	9	11	80	14,60	15
64	4.5	5,5	90	16	16.30
17	—	—	100	18,15	18,15

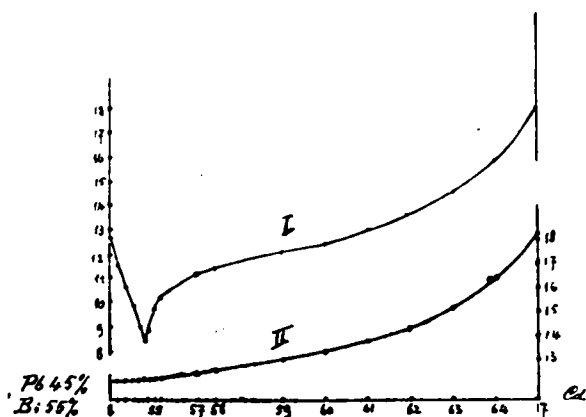



Fig. 5.

Anche nel caso della sezione n. 4 il diagramma di durezza presenta un minimo che corrisponde con molta approssimazione alla composizione dell'eutettico ternario. La ricottura al solito fa sparire il minimo

TABELLA V.

Sezione n. 5.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
65	30	70	—	13.06	11,91
66	29,7	69,3	1	12,50	11,95
67	29,4	68,6	2	12,20	11.98
68	29.1	67,9	3	11,70	12
69	28,8	67,2	4	11.30	12,03
70	28.5	66.5	5	10,70	12,05
71	27	63	10	11,65	12.62
72	25.8	60.2	14	12.21	12,74
73	25,5	59,5	15	12,50	12,76
74	24	56	20	12.75	13
75	21	49	30	13,41	13,61
76	18	42	40	13,95	14,15
77	15	35	50	14,70	15,03
78	12	28	60	15,25	15,55
79	9	21	70	15.90	16,25
80	6	14	80	16,78	17,04
81	3	7	90	17,43	17,70
17	—	—	100	18,15	18,25

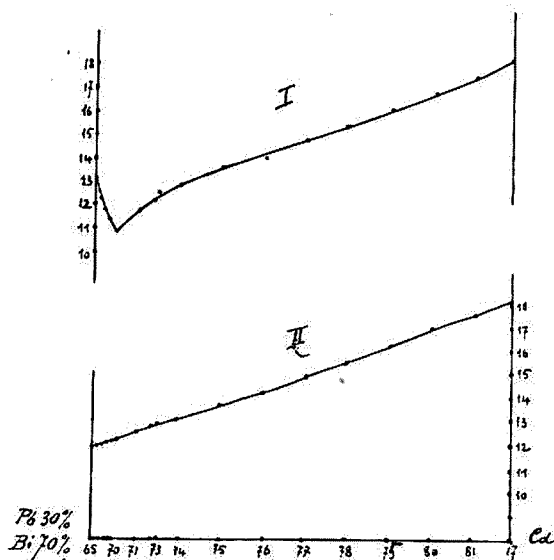



Fig. 6.

Compare di nuovo il minimo della sezione n. 5 e in corrispondenza della lega che solidifica senza presentare separazioni secondarie. La ricottura allinea facilmente i valori di durezza lungo una retta.

TABELLA VI.

Sezione n. 6.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
82	10	90	—	12,21	11,83
83	9,8	88,2	2	12,62	12
84	9,7	87,3	3	12.80	12,10
85	9	81	10	14,50	12,55
86	8	72	20	15.04	13,33
87	7	63	30	16	14
88	6,7	60,3	33	16.65	14,38
89	6	54	40	15,35	15,35
90	5	45	50	15,40	16
91	4	36	60	15,70	16,35
92	3	23	70	16.11	16,98
93	2	18	80	16,73	17,14
94	1	9	90	17,21	17,63
17	—	—	100	18.15	18,15

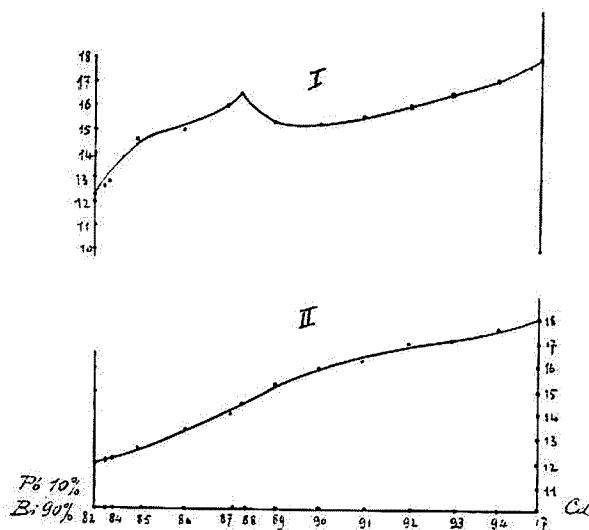



Fig. 7.

Torna a comparire nella sezione n. 6 la caratteristica del diagramma della sezione 1, e cioè, la lega che incomincia a solidificare separando l'eutettico binario Cd + Bi presenta un massimo di durezza, come avviene nella serie Cd + Bi vicina, che tende a scomparire con la ricottura.

TABELLA VII.

Sezione n. 7.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
95	75	—	25	14,80	14,80
96	67,5	7,5	25	13,41	10,50
97	60	15	25	12,62	10,35
98	52,5	22,5	25	11,80	11,12
99	45	30	25	11,60	11,40
100	37,5	37,5	25	11,40	12,70
101	30	45	25	11,80	12,90
102	22,5	52,5	25	12,90	13
103	15	60	25	14,55	13,40
104	7,5	67,5	25	15,60	13,50
105	—	75	25	16,80	13,60

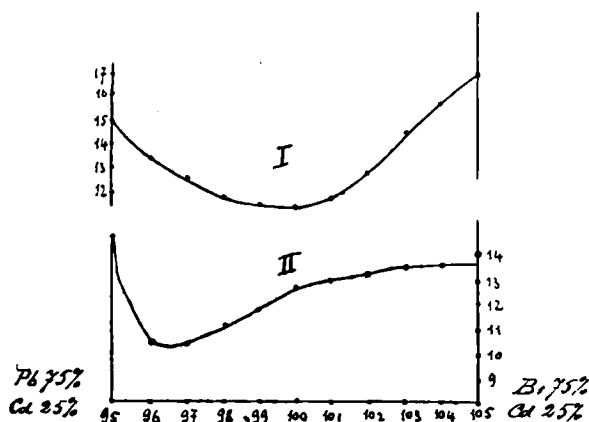



Fig. 8.

TABELLA VIII.

Sezione n. 8.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0 0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
106	87	—	13	13,80	13,80
107	78,3	8,7	13	14,40	9,40
108	69.6	17,4	13	12,70	10,40
109	60,9	26,1	13	10,35	11
110	52,2	34,8	13	9,40	12
111	43,5	43,5	13	9,50	12,10
112	34,8	52,2	13	10,61	12,25
113	26,1	60,9	13	12,05	12,50
114	17,4	69,6	13	13,35	12.70
115	8,7	78,3	13	14.43	12,83
116	—	87	13	14,45	12,85

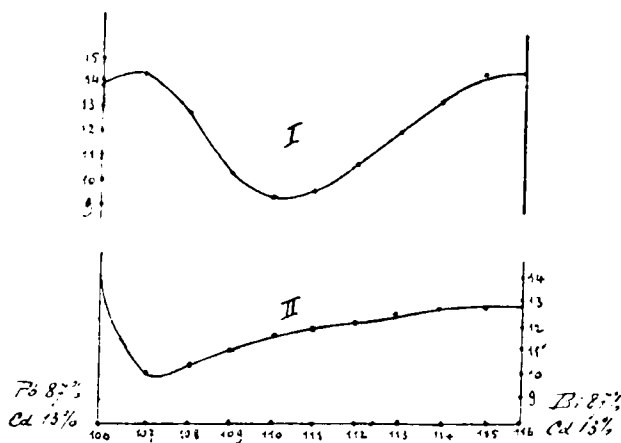



Fig. 9.

TABELLA IX.

Sezione n. 9.

N. d'ordine delle leghe	Composizione in 0/0			DUREZZA	
	Pb	Bi	Cd		dopo 300 ore di ricottura
117	94	—	6	12.65	13
118	84.6	9,4	6	11.90	8,40
119	75,2	18.8	6	10,54	9.25
120	65.8	28.2	6	9	10,74
121	56.4	37,6	6	8.50	11,30
122	47	47	6	9	12
123	37.6	56.4	6	9.80	12,13
124	28.2	65.8	6	11	12.15
125	18.8	75,2	6	11,78	12.32
126	9.4	84.6	6	13	12.20
127	—	94	6	13	12.20

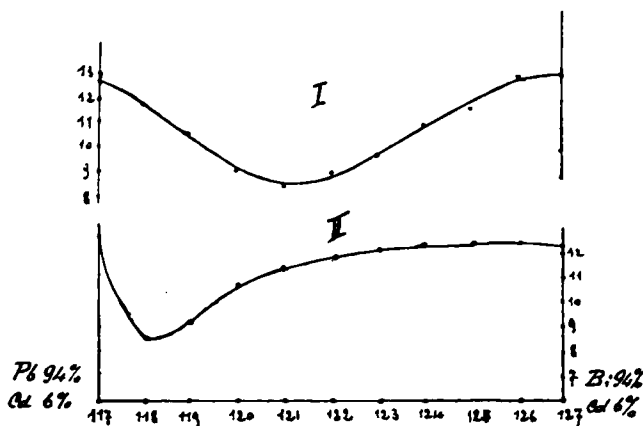



Fig. 10.

Le leghe ottenute di getto (curva I) in tutte e tre le sezioni 7, 8 e 9 mostrano un minimo dovuto evidentemente all'eutettico ternario. La ricottura (curva II) fa sparire il minimo.

I valori riportati nelle tabelle 7, 8 e 9 avrebbero potuto dedursi da quelli contenuti nelle tabelle da 1 a 6: essi invece sono stati determinati tutti in leghe nuovamente preparate.

* * *

Il fenomeno più caratteristico che si rileva da quanto precede è la bassa durezza che possiede l'eutettico ternario nelle leghe ottenute di getto, all'opposto di quanto mi è capitato finora di osservare con gli eutettici binari caratterizzati sempre, nei casi da me studiati, da un massimo di durezza.

Questa constatazione mi ha fatto sorgere il desiderio di verificare se anche in altri casi l'eutettico ternario rappresenta il costituente più tenero. Ho esaminato perciò in ognuno dei due sistemi ternari Bi-Pb-Sn e Bi-Sn-Cd una sezione che esce dal vertice Sn nel primo caso, e dal vertice Cd nel secondo.

La fig. 11 si riferisce al sistema Bi-Sn-Cd [5] e rappresenta la sezione che esce dal vertice Cd e passa per l'eutettico ternario. Come

[5] *Stoffel*, Zeit. Anorg. Ch., 53, 137 (1907).

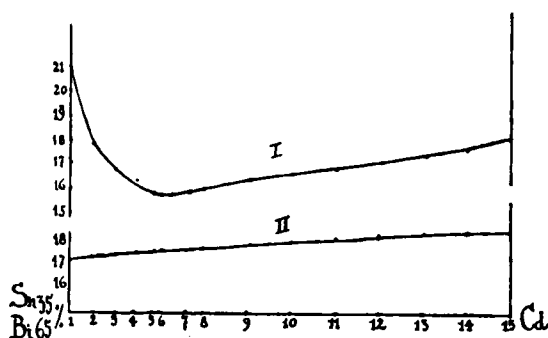



Fig. 11.

si vede la lega eutettica ternaria ha la durezza minore (curva I) e questa sparisce con la ricottura (curva II).

Gli stessi risultati sono stati ottenuti con la sezione del sistema Pb-Sn-Bi ma questo è stato studiato per intero ed i risultati ottenuti verranno illustrati nella descrizione delle durezze delle leghe di Pb-Sn-Bi.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica della R. Università. Maggio 1925.

DI CAPUA Clara. — **Le durezze delle leghe ternarie di piombo, bismuto, stagno.**

I diagrammi di durezza delle tre serie di leghe binarie che limitano le ternarie di piombo, stagno, bismuto, sono stati da me definiti in recenti ricerche.

In tutti e tre i casi l'aspetto del diagramma è notevolmente diverso a seconda che si esaminano le leghe ottenute di getto o sottoposte a prolungata ricottura. Nella prima condizione si osserva sempre la presenza di un massimo in corrispondenza della composizione dell'eutettico binario, nella seconda invece il massimo scompare e i diagrammi che si ottengono mettono nettamente in evidenza le composizioni delle soluzioni solide e sature.

Nelle leghe Pb-Bi [1] il massimo di durezza si incontra nella soluzione solida satura di Bi (34 %) nel piombo.

[1] Rend. Accad. Lincei, 33, V. I, 28 (1924).

Nelle leghe Bi-Sn [2] la durezza massima spetta alla lega con 7 % di bismuto la quale corrisponde alla soluzione solida satura del bismuto nello stagno.

Nella serie Pb-Sn [3] infine, la durezza più elevata corrisponde alla lega con 1-2 % di piombo.

Tenendo presente il diagramma di stato delle leghe ternarie in questione quale è stato stabilito da Charpy [4], per lo studio delle durezze ho portato le mie osservazioni sopra una serie di sezioni uscenti dal vertice Sn (fig. 1).

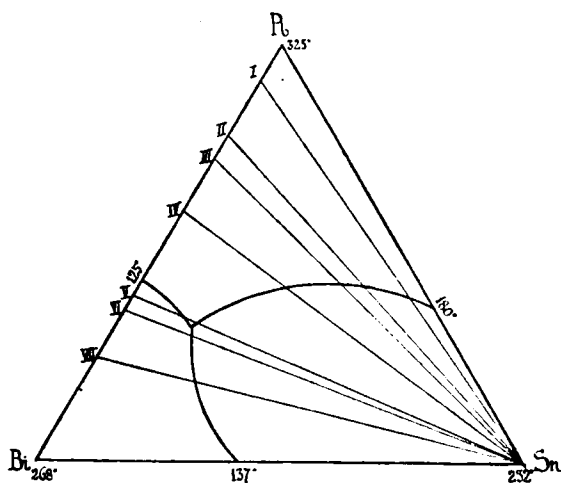



Fig. 1.

I risultati sono riportati nelle tabelle seguenti e riassunti nei diagrammi relativi:

(2) Rend. Accad. Lincei, 33, V, I, 141 (1924). (3) Rend. Accad. Lincei, 33, V, I, 293 (1924). (4) Contribution à l'étude des alliages, pag. 218, Paris 1911.

TABELLA I.

Sezione n. 1. - (Pb 9,1 %, Bi 9 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 oro di ricottura
1	91	9	—	7,26	6,87
2	88,27	8,73	3	8,70	8,70
3	81,90	8,10	10	10,10	9,40
4	72,80	7,20	20	11	10,32
5	63,70	6,30	30	12,41	11,40
6	54,60	5,40	40	13,95	11,82
7	45,50	4,50	50	14,75	12,95
8	40,04	3,96	56	15,45	13,41
9	36,40	3,60	60	15.04	13,51
10	27,30	2,70	70	14,50	13.66
11	18,20	1,80	80	14,22	14,50
12	9,10	0,90	90	13,95	14,84
13	7,28	0,72	92	13,66	13,66
14	4,50	0,45	95	12,95	11,82
15	1,82	0,18	98	12,42	11
16	—	—	100	5,95	5,95

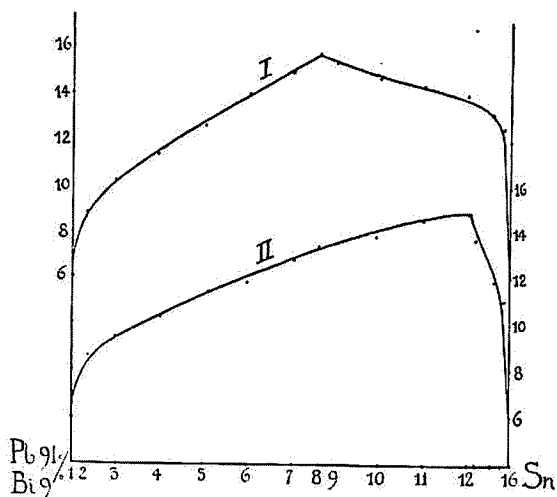



Fig. 2.

TABELLA II.

Sezione n. 2. - (Pb 78 %, Bi 22 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 ore di ricottura
17	78	22	—	8,80	8,80
18	73,32	20,68	6	10	10,72
19	70,20	19,80	10	10,54	11
20	62,40	17,60	20	11	12,40
21	54,60	15,40	30	12,10	13,95
22	46,80	13,20	40	13,50	14,54
23	39	11	50	14,50	15,45
24	31,20	8,80	60	15,04	16,10
25	23,40	6,60	70	15,90	16,90
26	15,60	4,40	80	16,90	17,73
27	7,80	2,20	90	17,50	18,61
28	6,24	1,76	92	17,73	16,90
29	3,90	1,1	95	17,95	14,70
30	1,56	0,44	98	11,63	11
16	—	—	100	5,95	5,95

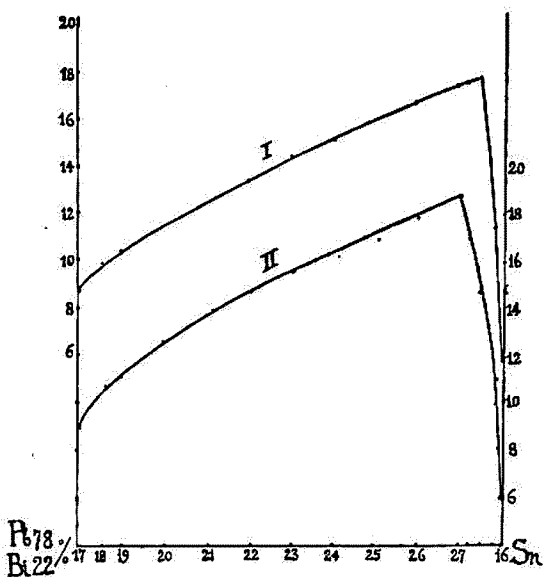



Fig. 3.

TABELLA III.

Sezione n. 3. - (Pb 72 %, Bi 28 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 ore di ricottura
31	72	28	—	9	10,54
32	66,24	25,76	8	10,70	11,20
33	64,80	25,20	10	10,80	11,60
34	57,60	22,40	20	12	12,50
35	50,40	19.60	30	13,31	13,80
36	43,20	16,80	40	14,54	15
37	36	14	50	16	16.25
38	28,80	11,20	60	17	17,38
39	21,60	8,40	70	18,05	18,40
40	14,40	5,60	80	19,10	19,44
41	7,20	2,80	90	19,68	20
42	5,76	2,24	92	19,68	17,73
43	3,60	1,40	95	19,68	14,74
44	1,44	0,56	98	13,41	12,30
16	—	—	100	5,95	5,95

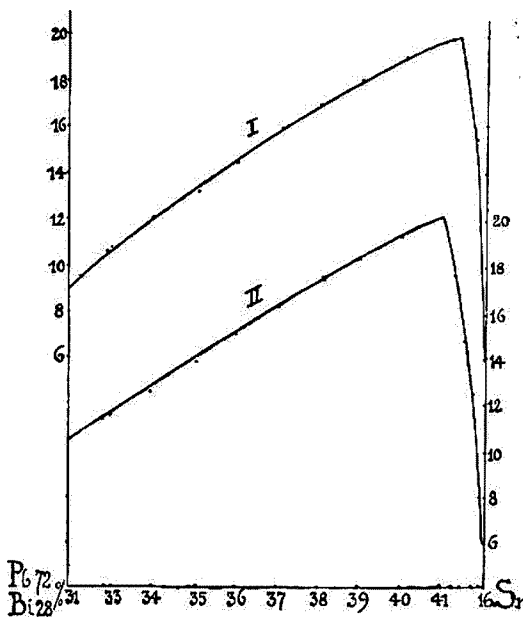



Fig. 4.

Tabella IV.

Sezione n. 4. - (Pb 60 %, Bi 40 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 ore di ricottura
45	60	40	—	10,54	12
46	54	36	10	10,80	13
47	52,80	35,20	12	11	13
48	48	32	20	11,36	13,75
49	42	28	30	12	14,86
50	36	24	40	13,91	15,90
51	30	20	50	15,45	16,90
52	24	16	60	16,90	18,22
53	18	12	70	18,61	19,68
54	12	8	80	20,67	20,98
55	6	4	90	21,58	22,50
56	4,8	3,2	92	21,68	19,10
57	3	2	95	17,73	15,95
58	1,2	0,8	98	12,95	11,36
16	—	—	100	5,95	5,95

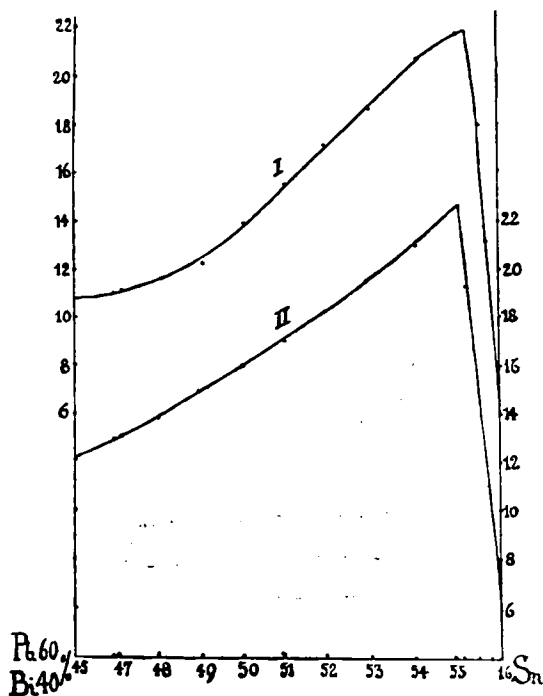



Fig. 5.

TABELLA V. – *Sezione* n. 5. – (Pb 40 %, Bi 60 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 ore di ricottura
59	40	60	—	13,75	11,93
60	39,20	58,80	2	12,10	12,10
61	38,40	57,60	4	11,82	12,41
62	37,60	56,40	6	11,83	12,95
63	36	54	10	11,63	13,41
64	35,20	52,80	12	10,71	13,95
65	34,40	51,60	14	9,55	14,20
66	33,60	50,40	16	8,48	14,20
67	32	48	20	9,76	14,75
68	28	42	30	12,95	15,70
69	24	36	40	14,74	16,80
70	20	30	50	16,60	17,50
71	16	24	60	17,81	19
72	12	18	70	19,68	20,80
73	8	12	80	20,65	21,58
74	4	6	90	21,58	23,64
75	2,8	4,2	93	22,50	20,87
76	1,6	2,4	96	14,50	15,90
16	—	—	100	5,95	5,95

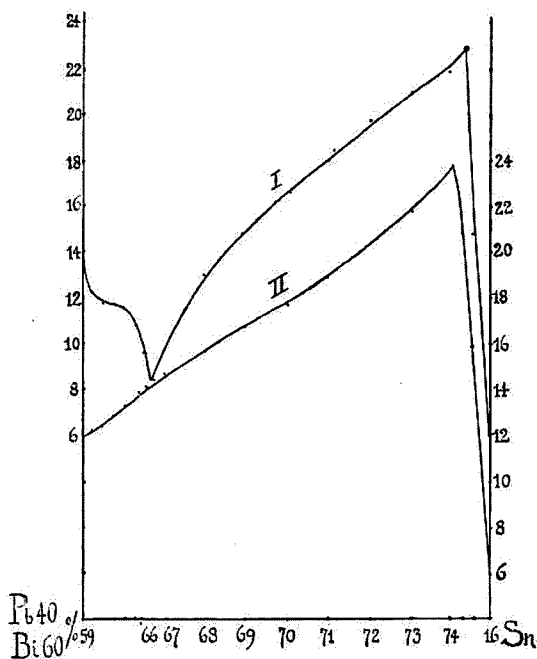



Fig. 6.

TABELLA VI. - *Sezione* n. 6. - (Pb 37 %. Bi 63 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0 Pb	Bi	Sn	Durezza in Numeri Brinell	dopo 360 ore di ricottura
77	37	63	—	13,41	12
78	33,30	56,70	10	12,95	13,66
79	31,80	54,18	14	10,54	13,85
80	30,71	52,29	17	11,36	13,95
81	29,60	50,40	20	12	14,40
82	25,90	44,10	30	12,95	14,94
83	22,20	37,80	40	13,66	15,45
84	18,50	31,50	50	15,04	16,90
85	14,80	25,20	60	16,70	17,73
86	11,10	18,90	70	19	19,20
87	7,40	12,60	80	20,50	20,97
88	3,7	6,30	90	21,58	23,64
89	2,96	5,04	92	22,50	21,58
90	1,8	3,15	95	17,73	18,60
91	0,7	1,2	98	14,50	13,42
16	—	—	100	5,95	5,95

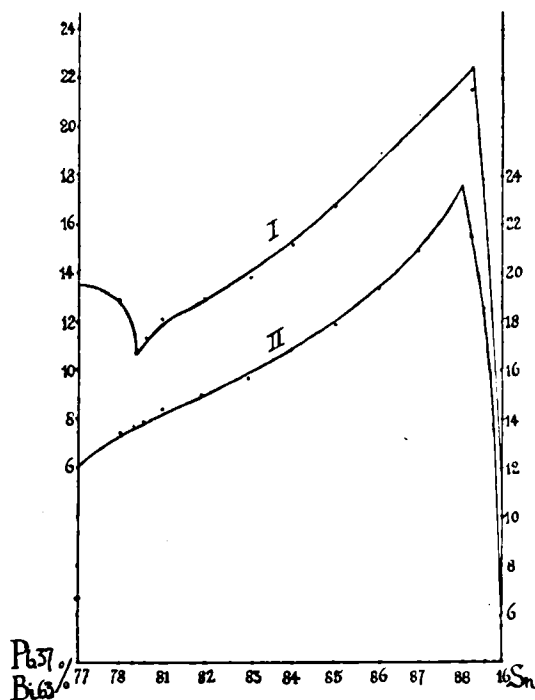



Fig. 7.

TABELLA VII. – *Sezione* n. 7. – (Pb 25 %, Bi 75 %, Sn).

N. d'ordine delle leghe	Conc. in 0/0			Durezza in Numeri Brinell	
	Pb	Bi	Sn		dopo 360 ore di ricottura
92	25	75	—	13	12
93	24,25	72,75	3	14,74	12,91
94	22,50	67,50	10	15,04	13,95
95	20	60	20	15,90	15
96	19,50	58,50	22	15,96	15,45
97	17.50	52 50	30	15,45	16
98	15	45	40	15,90	16,70
99	12,50	37,50	50	17,73	18,15
100	10	30	60	19,68	19,68
101	7,5	22,50	70	21,58	20.67
102	5	15	80	23,50	22,50
103	2,50	7,50	90	24.80	26
104	2	6	92	25,67	24,80
105	1,25	3,75	95	22,91	22,90
106	0,5	0,15	98	15,45	15,45
16	—	—	100	5,95	5,95

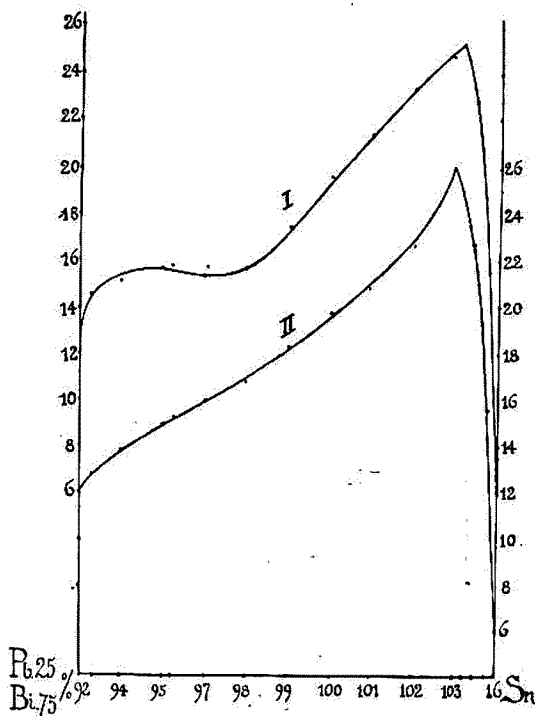



Fig. 8.

L'esame di questi diagrammi è molto istruttivo.

Le curve I si riferiscono alle durezze delle leghe ottenute di getto e le II alle stesse ricotte per 360 ore in bagno di olio di vasellina alla temperatura di 80°.

Il diagramma della fig. 2 (sezione n. 1) rassomiglia molto nel suo andamento generale a quello delle leghe binarie vicine Pb-Sn: esso presenta un massimo in corrispondenza dell'incontro con la curva eutettica Pb + Sn (fig. 1), massimo che la ricottura fa sparire. La durezza dello stagno viene notevolmente accresciuta dall'aggiunta di piombo e bismuto corrispondentemente al fatto che sia Pb che Bi possono sciogliersi allo stato solido nello stagno. Nelle leghe ottenute di getto la deviazione brusca della curva di durezza si ha in corrispondenza della composizione 4,55 Pb, 0,45 Bi, 95 Sn; nelle leghe ricotte invece, nelle quali scompare il massimo dovuto all'eutettico la lega più dura è quella con 9,1 Pb, 0,9 Bi, 90 Sn. Se è possibile applicare alla interpretazione dei risultati ottenuti con le leghe ternarie gli stessi criteri che servono di guida nel caso delle leghe binarie, bisogna pertanto ritenere che la durezza massima corrisponde alla soluzione solida satura, e che la ricottura porta alla saturazione della soluzione solida non satura che si forma durante la solidificazione brusca delle leghe preparate di getto.

I diagrammi delle fig. 3 e 4 (sezioni n. 2 e 3) presentano caratteristiche simili: il massimo dovuto all'eutettico binario scompare nelle leghe di getto e le leghe più dure, al solito, sono quelle che corrispondono alle soluzioni solide limiti di piombo e bismuto nello stagno. La concentrazione di queste soluzioni limiti cresce con la ricottura e passa nel primo caso da 3,9 Pb, 1,1 Bi a 7,8 Pb e 2,2 Bi, e nel secondo caso da 3,6 Pb, 1,4 Bi a 7,2 Pb e 2,8 Bi.

Nella sezione n. 4 (fig. 5) comincia a farsi sentire l'influenza dell'eutettico ternario nel senso che le leghe le quali ne contengono una maggiore proporzione si dimostrano più tenere di quanto si aspetterebbe. La ricottura fa sparire l'anomalia e, al solito, fa crescere la concentrazione del piombo e del bismuto nello stagno.

La sezione n. 5 passa quasi per l'eutettico ternario e questo si manifesta nel diagramma di durezza (fig. 6) con un minimo considerevole. A partire dal minimo le durezze crescono verso lo stagno fino a raggiungere il massimo in corrispondenza della soluzione solida ternaria limite. La ricottura fa sparire il minimo e fa crescere la concentrazione della soluzione solida da 2,8 Pb, 4,2 Bi a 4 Pb e 6 Bi.

Nella sezione n. 6 tutto procede come nella 5. Il minimo corrisponde alla lega che contiene la proporzione maggiore di eutettico

ternario. La concentrazione della soluzione solida satura passa, con la ricottura, da 2,96 Pb, 5,04 Bi a 3,7 Pb e 6,3 Bi.

Nella sezione n. 7 torna a comparire come nella 1 un massimo e, con buona approssimazione, in corrispondenza della lega che inizia la solidificazione separando Sn + Bi. Questo massimo sparisce con la ricottura mentre la concentrazione della soluzione solida limite passa da 2 Pb, 6 Bi a 2,5 Pb, 7,5 Bi.

* * *

Queste ricerche mettono in evidenza, come le precedenti sulle leghe di Pb-Bi Cd, che gli eutettici binari e ternari possono dar luogo ad anomalie nei diagrammi che riproducono la variazione di durezza con la composizione: le anomalie nel primo caso sono spesso nel senso di una durezza maggiore e nel secondo di una minore di quello che si aspetterebbe.

La ricottura elimina sempre queste anomalie.

E' risultato inoltre che la ricottura fa crescere la concentrazione delle soluzioni solide sature di Pb e Bi nello stagno.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica della R. Università. Maggio 1925.

PUXEDDU E. — Clorurazione dei polimeri tetrametilenici.

In continuazione delle mie ricerche [1] sulla costituzione dei polimeri derivanti dai fenoli (e dai loro eteri) muniti di catena propenilica espongo qui in una breve nota i risultati ottenuti nella clorurazione. Già precedentemente è stata studiata l'azione del bromo sui polimeri ed è stato osservato che questo alogeno mentre dà, con grande facilità, prodotti di addizione con i corpi in cui è presente la catena propenilica, reagisce invece per sostituzione nei polimeri, mostrando in tal modo chiaramente che questi non possiedono più il doppio legame propenilico.

[1] Questa Gazzetta 39, I, 1 (1909); 43, I, 128-133 (1913); **46**, II, 169-177, (1916); 50, I, 149 (1920); *Rend.*, Accad. Lincei, [5], **21**, 42-124 (1912).

La mancanza nei detti polimeri del doppio legame indicherebbe che per azione del cloro essi non possono dare che prodotti di sostituzione, ma in realtà l'azione esercitata dagli alogeni sui corpi a struttura fenolica è di natura molto complessa come hanno dimostrato diversi ricercatori e specialmente Zincke ([1]). Tra l'altro ricorderò che tanto il cloro, come il bromo, agendo sui fenoli, vi risvegliano l'attività chinonica, che è in questi corpi come allo stato latente, e dànno origine a dei speciali cheto-cloruri, che si prestano assai spesso a trasformazioni caratteristiche.

Speravo di giungere, attraverso ai prodotti di clorurazione dei polimeri, ad una conoscenza più profonda della costituzione di questi, ma sebbene la loro clorurazione avvenga con grande facilità e dia origine, anche con notevoli modificazioni sperimentali, a un tipo quascostante di derivato, i prodotti che si ottengono non hanno aspetto cristallino nè mostrano un ben definito punto di fusione e nemmeno si prestano a trasformazioni notevoli: essi sono amorfi polverulenti, di colore variabile da giallo a giallo-rosso, insolubili in acqua ma abbastanza solubili nei solventi organici, solubili a caldo negli idrati alcalini, si possono purificare ma con difficoltà.

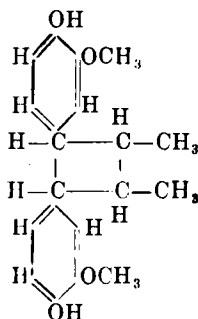
Sebbene mi sia mancato il modo di dedurre, dal comportamento chimico dei derivati clorurati, conseguenze particolari sulla costituzione dei polimeri tetrametilenici, credo utile di esporre i risultati conseguiti.

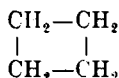
I polimeri sottoposti all'azione del cloro sono: il diisoeugenolo, preparato per azione dell'acido cloridrico concentrato sull'isoeugenolo; il dimetilere e il dietiletere del diisoeugenolo ottenuti eterificando il diisoeugenolo rispettivamente con solfato dimetilico e con solfato dietilico, il diisosafrolo fondente a 92°, che si forma in soluzione eterea, in presenza di cloruro ferrico sublimato, per azione dell'acido cloridrico gasoso e secco. La clorurazione è stata eseguita o a temperatura ordinaria sciogliendo il polimero in cloroformio, o a temperatura di 76° e di 140° adoperando rispettivamente come solventi il tetracloruro di carbonio e lo xilolo: dal diisoeugenolo si ottiene un esaclorodorivato e così pure dal diisosafrolo, mentre dal diisoeugenolo dimetiletere si ottiene un prodotto che è assai probabilmente un miscuglio di un esacloroderivato con sostanza maggiormente clorurata: il diisoeugenolo dietiletere dà nettamente un tetracloroderivato.

Poichè i prodotti di clorurazione, come s'è più sopra fatto notare, non si prestano ad essere ben studiati, nulla di sicuro si è potuto stabilire sulla loro costituzione: d'altra parte come ho avuto modo di

([1]) Ann. 320, 145 (1901).

esporre nei lavori ricordati in principio di questa nota, tutto il comportamento chimico dei polimeri, mostra che essi hanno nella molecola un anello trametilenico formato dalla saldatura di due catene propeniliche, come si vede dal seguente schema che vale per il diisoeugenolo

```
           OH
        H╱  ╲OCH3
        |    ‖
        H╲  ╱H    H
     H—C————C—CH3
         |      |
     H—C————C—CH3
        H╱  ╲H    H
        |    ‖
        H╲  ╱OCH3
           OH
```

In proposito ricorderò che Willstaetter [3] è riuscito, partendo dal ciclobutene ad ottenere il ciclobutano o tetrametilene:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

per idrogenazione con il metodo Sabatier e Senderens: in tal modo dunque il tetrametilene, di cui si conoscevano da tempo molti derivati, è conosciuto allo stato libero e ciò può notevolmente contribuire allo ulteriore sviluppo dei numerosi suoi derivati, tra i quali si comprendono i polimeri dei fenoli a catena propenilica. In qual modo siano distribuiti in questi polimeri gli atomi di cloro penetrati nella loro molecola durante la clorurazione, non m'è possibile per ora dire, ma osservando lo schema dato per il diisoeugenolo viene naturale di pensare che essi abbiano simmetricamente sostituito sei atomi di idrogeno nucleari.

Clorurazione del diisoeugenolo.

Esacloro diisoeugenolo $C_{20}H_{18}Cl_6O_4$. — Il diisoeugenolo si ottiene assai agevolmente sciogliendo l'isoeugenolo del commercio in alcool

(3) Ber., 40, 3979-3999 (1907).

etilico e aggiungendo dell'acido cloridrico concentrato: la soluzione alcoolica acida esposta all'azione della luce dà in poco tempo un abbondante precipitato cristallino che si purifica nel miglior modo per cristallizzazione dall'alcole un po' diluito, presentandosi in aghi prismatici bianchi assai minuti e fondenti a 180°.

La clorurazione a temperatura ordinaria venne eseguita impiegando gr. 6 di diisoeugeuolo puro sciolti in gr. 70 di cloroformio contenuto in una comune boccetta di vetro, immersa, durante l'azione del cloro, nell'acqua.

Non appena la corrente di cloro comincia a gorgogliare nella soluzione cloroformica si manifesta una colorazione verdastra, che s'intensifica man mano e poi diventa azzurra ed infine rosso-sangue, quando il cloro comparendo al disopra della soluzione cloroformica mostra che l'assorbimento è finito. L'operazione dura circa due ore. Per separare il prodotto formatosi si fa svaporare in una capsula il liquido rosso-sangue finchè rimane una massa plastica gialla rossastra affatto insolubile in acqua.

Esponendo il prodotto all'aria per qualche tempo esso s'indurisce o si può facilmente polverizzare: sciogliendolo poi in un alcole a 95° si filtra e si tratta il filtrato con acqua in modo che precipita il derivato clorurato, sotto forma di una polvere amorfa gialla. È qui da osservare che il prodotto clorurato disciolto in alcole e precipitato con acqua non è omogeneo: difatti se lo si fa bollire con ligroina una parte si scioglie e poi si separa per raffreddamento e un'altra parte più piccola non si scioglie. La parte solubile in ligroina è costituita dall'esaclorodiisoeugenolo e si purifica trattandola più volte con ligroina nel modo detto: ha color giallo rosso e si decompone senza fondere a circa 105°. La parte insolubile in ligroina è di color rosso bruno, non si decompone nè fonde fino alla temperatura di 250°: questa parte insolubile non à stata analizzata, mentre invece si sono eseguite le determinazioni del cloro, del carbonio e dell'idrogeno per il prodotto solubile in ligroina. Ecco i risultati:

		Cl	C	H
	trov. °/₀:	39,73, 39,93;	45,28, 45,10;	3,66, 3,74.
per $C_{20}H_{18}Cl_4O_4$	calc. :	39,77;	44,86;	3,38.

La determinazione del carbonio ha richiesto cure particolari: il prodotto brucia con estrema difficoltà e s'è dovuta prolungaro la combustione per molto tempo.

L'esaclorodiisoeugenolo si scioglie assai facilmente in tutti i solventi organici, ma è insolubile in acqua e negli alcali a freddo: a caldo passa quasi tutto in soluzione nella potassa. Alcune prove di riduzione con il sistema zinco e acido acetico non hanno dato nessun

risultato: tentativi per preparare derivati acetilici sono rimasti infruttuosi.

La clorurazione del diisoeugenolo à stata eseguita oltre che sciogliendo il prodotto in cloroformio per soluzione in acido acetico ed ha dato gli stessi sisultati. Si è poi operato alla temperatura di 76° sciogliendo gr. 10 di diisoeugenolo in tetracloruro di carbonio; la soluzione posta in uu pallone munito di refrigerante a ricadere ha reagito per alcune ore con la corrente di cloro, mentre con una bagno-maria la si riscaldava. Si è avuta dapprima colorazione verde chiara e poi rosso-sangue. Una clorurazione a 140° è stata eseguita sciogliendo gr. 10 di diisoeugenolo in gr. 100 di xilolo rettifficato. I prodotti clorurati ottenuti a caldo sono stati purificati nel modo anzidetto ed analizzati.

Con la clorurazione a 76° si è ottenuto un prodotto che dà per il cloro i valori seguenti:

trov. %: Cl 40,30, 39,54.

per $C_{20}H_{18}Cl_6O_4$ calc. : 39,77.

Il prodotto ottenuto a a temperatura di 140° in soluzione xilolica ha dato la stessa percentuale di cloro. Evidentemente quindi la clorurazione conduce sempre ad un esaclorodiisoeugenolo, tanto operando a temperatura ordinaria come a caldo. Che poi vicino all'esacloroderivato si formino altre piccole quantità di prodotti di maggiore o minore grado di clorurazione non è nemmeno da escludersi, poichè il prodotto analizzato non è quello integrale risultante dalla clorurazione, ma una parte soltanto, separata dalla massa nel modo prima descritto.

Clorurazione del diisoeugenolodimetiletere.

Il dimetildiisoeugenolo si prepara agitando in un imbuto a robinetto una soluzione alcalina di diisoeugenolo mescolata con solfato dimetilico [1]. Si separa dopo un'ora circa di agitazione un abbondante precipitato bianco gelatinoso, che lavato ripetutamente con acqua e cristallizzato poi dall'alcole alquanto diluito dà un bel prodotto bianco in aghi lunghi setacei che fondono a 106°.

Per clorurare il diisoeugeuolo-dimetiletere ne ho sciolto gr. 10 in cloroformio e vi ho fatto gorgogliare una corrente di cloro secco per circa tre ore, a temperatura ordinaria. Svaporato il solvente à rimasta

[1] Questa Gazzetta, 39, I, 5 (1909).

una sostanza molle rossiccia che s'indurisce spontaneamente stando all'aria. Polverizzata si purifica disciogliendola in alcole e poi riprecipitandola con acqua e successivamente trattandola con un miscuglio di ligroina e benzolo.

Si ha una polvere amorfa giallo-rossa, insolubile in acqua, ma solubile nei solventi organici:

trov. %: Cl 38,59, 38,93.
per $C_{22}H_{22}Cl_6O_4$ calc. : 37,47.

I risultati analitici mostrano che il prodotto di clorurazione del diisoeugenolodimetiletere non è esattamente un esacloroderivato, ma piuttosto un miscuglio di esacloro con piccola quantità di prodotto maggiormente clorurato.

Clorurazione del diisoeugenolodietiletere.

Tetracloro diisoeugenolodietiletere. — Il diisoeugenolodietiletere si prepara agevolmente trattando, analogamente a quanto è stato detto per il dimetiletere, il diisoeugenolo in soluzione alcalina con solfato dietilico ([5]). È una sostanza bianca in aghi prismatici fusibili a 130°.

Gr. 10 dell'etere dietilico si disciolgono in cloroformio e si sottopongono all'azione del cloro. La soluzione si colora prima in gialloaranciato, poi in azzurro ed infine in rosso vivo. Liberato dal solvente il prodotto di clorurazione si presenta come una sostanza amorfa, che si decompone senza fondere a 85°. Si purifica sciogliendola in ligroina bollente: con il raffreddamento si separa un prodotto che all'analisi dà per il cloro la percentuale di un tetraclorocomposto.

trov. %: Cl 26,69, 26,53.
per $C_{24}H_{28}Cl_4O_4$ calc. : 27,18.

Clorurazione del diisosafrolo (P. F. 92°).

Esaclorodiisosafrolo. — Il polimero dell'isosafrolo che io ho preparato ([6]) facendo agire l'acido cloridrico secco nella soluzione di etere anidro dell'isosafrolo, con il concorso dell'azione catalitica del cloruro ferrico sublimato, è diverso dal polimero già prima preparato da Angeli ([7]) e fonde a 92°. La sua clorurazione venne effettuata in soluzione

([5]) Questa Gazzetta, 39, I, 6 (1909). ([6]) Questa Gazzetta, 43, 131 (1913). ([7]) Questa Gazzetta, 24, II, 127 (1894).

cloroformica a temperatura ordinaria nel modo precedentemente descritto per gli altri polimeri. La soluzione per azione del cloro si colora dapprima in giallo, poi passa al rosso-viola ed infine al rosso vivo. La purificazione del prodotto di clorurazione si fa sciogliendolo in alcole a 95° e poi facendolo precipitare per aggiunta di acqua.

È una polvere amorfa gialla aranciata, solubile in tutti i solventi organici: a 90° diventa vischiosa tra 100° e 123° si decompone e dà un liquido denso rosso-bruno.

L'analisi di cloro mostra che è un derivato esaclorurato.

trov. %: Cl 40,33.

per $C_{20}H_{14}Cl_6O_4$ calc. : 40,07.

Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università Maggio 1925.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39)

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secon abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il n del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titol Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov.%: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst	– The Analyst.
Ann.	– Liebig's Annaleu der Chemie.
Ann. Chim.	– Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	– Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	– Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	– Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	– Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	– Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	– Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	– Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	– Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	– Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	– Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	– Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	– Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	– Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News	– Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	– Chemisches Zeutralblatt.
Chem. Ztg.	– Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	– Chimie & Industrie.
Compt. rend.	– Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sci
Elektrochem. Z.	– Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	– Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	– Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	– Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	– Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	– Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	– Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	– Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	– Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	– Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	– Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	– Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	– Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	– Moniteur scientifique.
Pharm. Post	– Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	– Pharmaceutische Zeitung.
Radium.	– Radium.
Rec. trav. chim.	– Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	– Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	– Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	– Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	– Zeitschrift für analystiche Chemie.
[illegible]	– [illegible]eitschrift für angewandte Ch[illegible]mi[illegible]

Anno LV. Settembre 1925 Fasc. IX.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200,00
Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formale di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Azzalin E. — Ricerche sulla preparazione del mercaptobenzotiazolo. (7-VIII-925).

Canneri G. — Volframovanadoarseniati. (13-VIII-925).

de Kolossowsky N. — Teoria cinetica del calore specifico delle soluzioni. (14-VIII-925).

Finzi C. — Derivati arsenicali del tiofene. - III. (11-VIII-925).

Rossi G. e Bocchi C. — Sopra la decomposizione del ferrocianuro di potassio operata dalla luce. (5-VIII-925).

Rossi G. e Cecchetti B. — La protezione dei colloidi sospensoidi. (5-VIII 925).

Rossi G. e Cecchetti B. — Un composto mercurio organico della fenil-β-naftilamina. (5-VIII-925).

Rossi G. e Cecchetti B. — Sostanze coloranti derivate dalla tiocarbodibenzidina. (5-VIII-925).

Tarugi N. — Osservazioni intorno ai ferro e ferricianuri. (10-VIII-925).

CANNERI G. — Solfati e cromati doppi della guanidina coi metalli bi e trivalenti.

Sopra i composti di addizione tra i solfati metallici e i solfati delle basi organiche paragonabili all'ammoniaca le notizie sono piuttosto frammentarie. Meyer ha ottenuto dei cristalli contenenti solfato di alluminio e idrossilammina ai quali ha attribuito la formula $(NH_2OH)_2 . SO_4 . Al_2(SO_4)_3 24H_2O$. Anche il solfato di metilammina sembra esser capace di formare un allume. Ferraboschi [1] descrive un allume di guanidina cristallizzato con dodici molecole d'acqua.

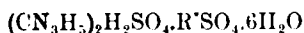
Piccini [2], nel suo bellissimo lavoro sopra gli allumi di vanadio, aveva tentato di preparare l'allume di idrossilammina. Il tentativo non ebbe esito felice, perchè questa base agisce da ossidante rispetto alle soluzioni verdi, contenenti vanadio trivalente. Il sesquiossido di vanadio viene dall'idrossilammina trasformato in biossido, mentre il colore della soluzione passa dal verde all'azzurro.

La formazione di doppi solfati coi solfati metallici da parte delle ammine non è altro che un caso particolare della stretta analogia tra queste e l'ammoniaca. Di questa simiglianza si profitta, anzi, largamente per lo studio di composti inorganici molto complicati, di natura acida, specialmente per misurarne il grado di basicità.

Onde stabilire fino a qual punto venga rispettato l'edificio molecolare e l'abito cristallino dei sali doppi, per la sostituzione del metallo alcalino con una base organica, ho preso in esame i solfati dei metalli bivalenti e quelli dei trivalenti che, come è noto, dànno luogo coi solfati alcalini a due serie isomorfe. Al metallo alcalino ho sostituito la guanidina, che presenta sulle altre il duplice vantaggio di una notevole stabilità e di una spiccatissima facilità di cristallizzazione.

I solfati dei metalli bivalenti del gruppo del magnesio si combinano col solfato di guanidina secondo la formula corrispondente ai solfati doppi isomorfi della serie magnesiaca.

Lo schema generale è:

$$(CN_3H_5)_2H_2SO_4 . R^{\cdot}SO_4 . 6H_2O$$

dove $R^{\cdot}$ può essere: Mg, Zn, Cd, Cu, $Fe^{\cdot}$, Ni, $Co^{\cdot}$, $Mn^{\cdot}$.

Essi si separano dalle soluzioni concentrate a temperatura ordinaria.

(1) Proc. Camb. Phil. Soc., **14**, 471 (1908). (2) Questa Gazzetta, **25**, II, 451 (1895).

Cristallizzano tutti nello stesso sistema, in belle forme ricche di faccie, appartenenti probabilmente al sistema monoclino e sono tra di loro isomorfi.

Come i corrispondenti sali dei metalli alcalini, sono anche quelli da me preparati, isomorfi coi cromati corrispondenti fin'ora sconosciuti.

Il cromato di guanidina, che si ottiene ben cristallizzato in prismi facendo reagire, nelle debite proporzioni, il carbonato della base con l'anidride cromica, si combina coi cromati metallici in modo perfettamente analogo ai solfati corrispondenti.

Per i metalli bivalenti del gruppo del magnesio, quando non si oppongano alla preparazione di essi difficoltà inerenti al grado di solubilità del cromato metallico, si possono prevedere tanti cromati doppi quanti sono i corrispondenti solfati doppi.

Io mi sono limitato a preparare il sale di magnesio, che corrisponde alla formula: $(CN_3H_5)_2HCrO_4.MgCr.O_4.6H_2O$.

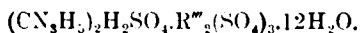
Se fatto cristallizzare lentamente, si presenta in prismi ben sviluppati, molto simili a quelli dei doppi solfati.

La forma cristallina appartiene probabilmente al sistema monoclino e cioè identica a quella dei solfati doppi. Mescolando le soluzioni di solfato di magnesio, solfato di guanidina, cromato di magnesio e cromato di guanidina, si ottengono infatti i cristalli misti.

Data l'analogia che si riscontra tra il gruppo UO_2 ed i metalli bivalenti ho voluto paragonare il comportamento di questo radicale di fronte ai metalli bivalenti nei doppi solfati che formano l'oggetto di questa nota. L'analogia viene anche in questo caso confermata, perchè il radicale UO_2 entra come un metallo bivalente a costituire un solfato doppio la cui formola rientra nello schema generale, se si prescinde dal grado di idratazione, che per questo composto assume il valore di quattro.

Il solfato doppio di uranile e guanidina cristallizza a temperatura ordinaria con quattro molecole d'acqua. Questo fatto però, che è del resto in accordo coi numerosi casi del genere messi in rilievo recentemente da Carobbi ([3]), esclude qualsiasi relazione d'isomorfismo tra il sale di uranile e quelli dei metalli bivalenti del gruppo del magnesio.

Coi solfati dei metalli trivalenti il solfato di guanidina forma a temperatura ordinaria degli allumi ben cristallizzati, con dodici molecole d'acqua. La formola generale che li rappresenta è:

$$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.R'''_2(SO_4)_3.12H_2O.$$

([3]) Rend. acc. Lincei, **33**, I, 228 (1924).

Questi sali, che sono tutti isomorfi tra loro, cristallizzano in prismi esagonali terminati da faccie piane molto sviluppate.

Il sale di alluminio, come sopra ho ricordato, fu preparato per la prima volta da Ferraboschi. Io ho preparato il sale di cromo, quello di ferro e quello di vanadio.

PARTE SPERIMENTALE.

I sali riportati nella seguente tabella sono stati ottenuti facendo cristallizzare alla temperatura ordinaria la soluzione ottenuta sciogliendo nella minor quantità possibile di acqua, quantità corispondenti al rapporto 1 : 1 di solfato di guanidina e di solfato metallico. Solo nel caso del sale di ferro occorre modificare opportunamente il metodo di preparazione, onde evitare la ossidazione all'aria del sale ferroso. A tale scopo si mescolano a caldo le soluzioni sature di solfato di guanidina e di solfato ferroso, ottenuto sciogliendo il ferro metallico nell'acido solforico diluito. Il sale doppio, che cristallizza immediatamente, se asciugato subito e seccato, presenta un grado di stabilità di fronte all'ossigeno dell'aria paragonabile a quello del sale di Mohr.

FORMULA		Ossido metallico 0/0	N 0/0	SO_4 0/0	H_2O 0/0
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ (bianco)	calc.	MgO - 9,07	18,9	43,2	24,3
	trov.	» - 9,22	18,51	43.6	23,94
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$ (bianco)	calc.	ZnO - 16,76	17,33	39.6	22,23
	trov.	» - 16,3	17,5	39,82	21,8
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.CdSO_4.6H_2O$ (bianco)	calc.	CdO - 24,1	15,78	36.06	20.27
	trov.	» - 23,8	15,9	36,33	19,6
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.FeSO_4.6H_2O$ (verde chiaro)	calc.	FeO - 15,09	17,65	40.35	22.68
	trov.	» - 14,83	18,1	40,56	22,4
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$ (verde)	calc.	NiO - 15.59	17,55	40.11	22.55
	trov.	» - 15.38	17,26	40,42	21,9
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.CoSO_4.6H_2O$ (rosso carnicino).	calc.	CoO - 15,64	17,54	40,09	22,54
	trov.	» - 15,21	17,6	40,71	22.1
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.MnSO_4.6H_2O$ (rosa)	calc.	MnO - 14,92	17,69	40,42	22,73
	trov.	» - 15,2	17,81	40,2	22,3
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$ (celeste)	calc.	CuO - 16,45	15,78	39,7	20,27
	trov.	» - 16,28	16,1	40,21	19,92
$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.UO_2SO_4.4H_2O$ (giallo cedrino).	calc.	UO_2 - 41.28	12.84	29.35	11.01
	trov.	» - 40.8	13,3	30.06	10.7

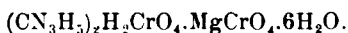
Cristalli misti: 19,2 % $(CN_3H_5)_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$.
80,8 % $(CN_3H_5)_2H_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$.

Cristalli di color verde chiaro, separatisi lasciando cristallizzare la soluzione contenente solfato di guanidina, solfato di zinco e solfato di nichel.

Valori analitici trovati:

N % 15,2, SO_4 % 34,7, ZnO % 3,38, NiO % 13,48.

Cromato doppio di magnesio e guanidina

$(CN_3H_5)_2H_2CrO_4.MgCrO_4.6H_2O$.

Si ottiene mescolando soluzioni equimolecolari di cromato di magnesio e cromato di guanidina e lasciando evaporare spontaneamente la soluzione all'aria, a temperatura ordinaria. Si presenta in cristalli prismatici monoclini, ben sviluppati, aderenti alle pareti del cristallizzatore.

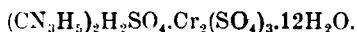
È colorato in giallo:

trov. %:	N 17,42;	CrO_4 47,5;	MgO 8,53;	H_2O 21,8.
per $(CN_3H_5)_2H_2CrO_4$. $MgCrO_4.6H_2O$ calc.:	17,35;	47,88;	8,32;	22,29.

Questo sale è isomorfo col solfato corrispondente.

Cristalli misti: 15,7 % $(CN_3H_5)_2H_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$;
84,3 % $(CN_3H_5)_2H_2CrO_4.MgCO_4.6H_2O$.
N % 17,2, SO_4 % 6,31, CrO_4 % 40,9, MgO % 8,43.

Allume di cromo e guanidina

$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.12H_2O$.

Cristallizza lasciando evaporare spontaneamente all'aria una soluzione contenente solfato di cromo e solfato di guanidina nelle proporzioni equimolecolari. Esso è colorato in violetto intenso:

trov. %:	N 10,38;	Cr_2O_3 18,6;	SO_4 46,2;	H_2O 25,9.
calc.:	10,2;	18,43;	46,61;	26.2.

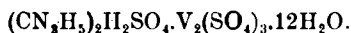
Allume di ferro e guanidina

$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.12H_2O.$

Si forma nelle condizioni del precedente. È colorato in giallo:

trov. %: N 9,84; Fe_2O_3 19,36; SO_4 45,8 ; H_2O 25,6.
calc. : 10,1; 19,2 ; 46.17; 25,98.

Allume di vanadio e guanidina.

$(CN_3H_5)_2H_2SO_4.V_2(SO_4)_3.12H_2O.$

La anidride vanadica rossa, preparata per calcinazione a moderato calore del metavanadato d'ammonio, venne trattata con acido solforico, nel rapporto $2V:3H_2SO_4$. La soluzione avvenne facendo agire nella sospensione anidride solforosa a bagnomaria.

La soluzione azzurra, dopo che l'anidride solforosa fu completamente allontanata, venne ridotta mediante un catodo di piombo bucherellato, avente la superficie di cm. 10 di lunghezza per 2 di larghezza avvolto a spirale concentrica: l'anodo era costituito da una spiralina di filo di platino. La tensione fra gli elettrodi era di circa 4 volts ed era fornita da una coppia di accumulatori. Dopo sei o sette ore il liquido diventava nettamente verde e la riduzione poteva ritenersi praticamente completa. A questo punto veniva aggiunto il solfato di guanidina solido in quantità corrispondente al solfato di vanadio.

Il solfato di guanidina si scioglie facilmente e non altera affatto le soluzioni verdi di vanadio trivalente. Il liquido limpido introdotto in essiccatore a vuoto con acido solforico, lasciava separare dopo alcuni giorni bei cristalli esagonali sviluppati, secondo la base, di un bel colore violetto:

trov. %: N 10,22; V_2O_3 18.23; SO_4 46,7 ; H_2O 26,28.
calc. : 10,41; 17,9 ; 46.41; 25,9.

Cristalli misti: 21,6 % $(CN_3H_5)_2H_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.12H_2O$;
78,4 % $(CN_3H_5)_2H_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.12H_2O$.

Cristalli violacei, ottenuti facendo cristallizzare all'aria solfato di guanidina, solfato di cromo e solfato di alluminio:

N % 10,7; Cr_2O_3 % 4,18; Al_2O_3 % 10,2; SO_4 % 38.4.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica Fisica della R. Università. Luglio 1925.

FERNANDES L. — Una sensibile reazione differenziale del cerio.

In precedenti note ho studiato alcuni complessi di composti organici pluriossidrilati con gli elementi pesanti del sesto gruppo del sistema periodico (Mo, W, U). Il dar luogo alla genesi di questi composti non è però una peculiarità di tali elementi, generalmente reagiscono quelli che posseggono un'elevato potere coordinativo, e una basicità relativamente piccola.

Come termine estremo stanno gli elementi delle terre rare ed in particolare il cerio che fra questi è l'elemento meno basico.

Lo studio però dei varii complessi che si originano fra gli idrati delle terre rare e la pirocatechina, e il pirogallolo ed altri composti organici ossidrilati, sarà oggetto di una prossima nota. Nella presente ho preso in considerazione solamente il composto fra pirocatechina e cerio in quantochè esso, può con vantaggio essere utilizzato, data la sua intensa colorazione, per svelare piccolissime traccie di cerio anche in presenza degli altri elementi delle terre rare.

Le reazioni differenziali del cerio sino ad oggi conosciute sono basate sui composti cerici nei quali esso funziona da tetravalente, e che hanno una caratteristica colorazione rosso aranciata. Tale colorazione si può manifestare sia in soluzione acida che alcoolica.

In soluzione acida si eseguisce la reazione trattando la soluzione in esame con acide nitrico concentrato e biossido di piombo all'ebollizione, quando il biossido di piombo si è depositato in presenza di cerio si può osservare il liquido sovrastante colorato in giallo od in arancio a seconda della concentrazione.

In soluzione alcalina il cerio si ricerca mediante la reazione di Lecoq de Boisbaudran e cioè trattando la soluzione con ammoniaca ed acqua ossigenata. In presenza di cerio il precipitato di idrato è colorato in rosso arancio.

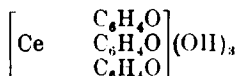
La sensibilità di queste due reazioni è assai piccola. Colla prima e cioè col biossido di piombo in soluzione nitrica si arriva a percepire il cerio in una soluzione che ne contiene una parte in 1000 di acqua, con la reazione di Lecoq invece in assenza di altre terre si può vedere una parte di cerio in 6000 parti di acqua; in presenza di altri elementi delle terre la sensibilità è ridotta di circa un sesto e viene quindi ad essere uguale a quella della precedente reazione.

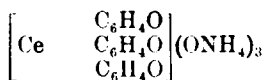
La reazione che io propongo è invece assai più sensibile. Si può con facilità riscontrare il cerio in una soluzione che contenga una parte di questo ione in un 1.000.000 di parti di acqua, in presenza di forti quantità di altre terre la sensibilità è diminuita, ma viene ad essere sempre di gran lunga superiore alla sensibilità delle precedenti reazioni. Una parte di cerio in 400.000 parti di acqua si rivela ancora con facilità.

E' per questa ragione che ho creduto non privo d'interesse lo studio delle condizioni migliori in cui si deve operare per ottenere il massimo di sensibilità e di esattezza.

Ho già accennato come la reazione si basi sulla formazione di un complesso colorato, complesso che si origina per azione della pirocatechina sopra un sale di cerio in soluzione alcalina.

Se si tratta la soluzione di un sale di cerio con pirocatechina e poi con ammoniaca, se il cerio si trova in quantità sufficiente, in un primo tempo si ottiene un precipitato violaceo che all'aria tende ad assumere un tono più scuro, tale precipitato è dovuto al seguente composto:

$$\left[Ce \begin{matrix} C_6H_4O \\ C_6H_4O \\ C_6H_4O \end{matrix}\right](OH)_3$$

Esso è completamente solubile oltre che negli acidi anche nelle basi forti; nelle basi deboli invece quali l'ammoniaca, si scioglie solo in piccola quantità impartendo al liquido un'intensa colorazione viola. Nel caso quindi che nella soluzione primitiva fossero presenti solo piccole quantità di cerio, per aggiunta di pirocatechina e quindi di un eccesso di ammoniaca, si ottiene solo la colorazione viola, se invece il cerio si trova in sufficiente quantità si ottiene anche un precipitato pure di colore viola ma assai più chiaro della soluzione. Il colore della soluzione è dovuto alla presenza del sale ammonico del composto di cui si è precedentemente parlato:

$$\left[Ce \begin{matrix} C_6H_4O \\ C_6H_4O \\ C_6H_4O \end{matrix}\right](ONH_4)_3$$

E' noto però come la pirocatechina in soluzione alcalina subisca per azione dell'ossigeno dell'aria ed in presenza della luce una lenta ossidazione e come i prodotti di tale ossidazione diano luogo a delle colorazioni che vanno successivamente dal verde al bruno. Ne consegue

che quando la soluzione del sale di cerio non è sufficientemente concentrata la colorazione dei prodotti di ossidazione della pirocatechina può arrecare disturbo ed indurre in errore. Per ovviare a questo inconveniente ho cercato di eseguire la reazione in presenza di un composto il quale se non impedisca ritardi almeno la ossidazione della pirocatechina. Fra le numerose sostanze riducenti provate a tale scopo quella che meglio si presta è il tiosolfato di sodio il quale esercita la sua reazione riducente anche in soluzione alcalina.

Esporrò quindi le migliori condizioni nelle quali si deve eseguire la ricerca del cerio in base alle reazioni che ho esposto.

Se nella soluzione in esame sono presenti solo gli elementi delle terre rare, una piccolissima parte di essa si tratta con un cristallo di tiosolfato e circa un grammo di pirocatechina (se il liquido primitivo fosse troppo acido lo si neutralizza prima con ammoniaca in modo che resti o neutro o debolmente acido), si sbatte il liquido per qualche tempo sino a che esso non sia del tutto disciolto, diluendo se occorre e poi si tratta con un eccesso di ammoniaca. In presenza di cerio si ottiene una colorazione viola più o meno intensa a seconda della concentrazione.

Nel caso che si ricercassero traccie piccolissime di cerio, per avere una maggior sicurezza si può contemporaneamente eseguire una prova in bianco e cioè trattare in una provetta a parte quantità corrispondenti di iposolfito e pirocatechina con ammoniaca in eccesso ed eseguire il confronto fra le due soluzioni. Se sono presenti quantità relativamente grandi degli elementi delle terre rare, per aggiunta delia ammoniaca si ottiene un precipitato bianco, in tal caso si aspetta qualche minuto che il precipitato sia depositato e si osserva poi la soluzione sovrastante.

La presenza di quegli elementi che colla pirocatechina danno luogo a complessi analoghi intensamente colorati, disturba fortemente la reazione; è per questo che in presenza di tali elementi bisogna prima eliminare i primi due gruppi analitici con i corrispondenti reattivi, e il ferro sbattendo la soluzione con etere in presenza di solfocianato ammonico ed acido cloridrico sino a completa scomparsa della colorazione rossa.

Nel caso che gli elementi delle terre siano stati precipitati allo stato di ossalati si può senz'altro trattare direttamente l'ossalato con il reattivo in presenza di ammoniaca.

Questa reazione può essere utilizzata per purificare gli altri elementi delle terre rare dalle impurezze di cerio.

Firenze. — Istituto di chimica generale della R. Università.

QUARTAROLI A. — Autocatalisi a catalizzatore variante. Reazioni febbrili biperiodiche.

Parlando di *autocatalisi a catalizzatore variante*, intendo dire variante non solo come quantità, ma come qualità e quindi efficenza.

Nelle reazioni da me ultimamente studiate [1], si presenta appunto il caso nuovo della formazione, nel corso della reazione, d'un catalizzatore, che varia non solo come quantità, accumolandosi gradualmente per un certo tempo, ciò che è il caso dell'autocatalisi ordinaria, ma bensì modificandosi man mano diminuisce la concentrazione della sostanza reagente (acqua ossigenata).

Siccome però all'apparenza la maggior parte delle reazioni studiate apparivano come processi ordinari d'autocatalisi, non sempre fu seguito il loro decorso fino all'ultimo, ma le osservazioni furono per solito interrotte quando si delineava nettamente il periodo d'estinzione. Solo il comportamento oltremodo strano dell'idrato di rame il quale decompone con lentezza soluzioni alcaline d'acqua ossigenata dal 3 al 4 % e invece decompone tumultuosamente soluzioni all'1 %, dando nel primo caso un precipitato nero, nel secondo un precipitato verde, m'ha indotto a ricercare se avveniva che anche con soluzioni inizialmente al 3 o 4 % si verificasse dopo un certo tempo (per le mutate condizioni di conc. di H_2O_2 in seguito alla reazione) la formazione del catalizzatore più attivo, con forte innalzamento della velocità di reazione verso la fine, come difatti ho constatato.

Perciò la ricerca andava completata per osservare se anche con altri idrati si verificavano fenomeni simili e anche per studiare più a fondo il comportamento dell'ossido di rame coll'acqua ossigenata il quale è tale da costituire un fenomeno che credo unico.

Anzitutto ho, con alcune esperienze preliminari, stabilito la durata del semiperiodo a diverse concentraz. di H_2O_2 e CuO, cioè il tempo necessario allo sviluppo di metà dell'ossigeno. Ho sperimentato al solito con 20 cc. di soluzione di H_2O_2, 2 cc. d'una soluzione di solfato di rame tale da precipitare la quantità espressa nella tavola come ossido e 2 cc. d'idrato sodico al 20 % ciò che veniva a corrispondere ad un'alcalinità complessiva del liquido pari all'1,66 %. Così la concentrazione di H_2O_2

[1] Questa Gazzetta, 54, 713 (1924).

viene (nella tavola che segue) indicata moltiplicando la concentrazione primitiva per $^{20}/_{24}$ tenuto conto degli altri 4 cc. di liquido aggiunto.

Nella 1. colonna si riporta la conc. di H_2O_2, nelle altre la durata del semiperiodo in minuti.

Conc. H_2O_2	CuO mg. 0,5 t = 15°	CuO mg. 1 t = 15°	CuO mg. 1 t = 25°	CuO mg. 1 t = 15° NaOH 3,22 %
7,96 %	—	1350	—	—
3.00	1088	834	225	157
1,50	522	450	—	4,4
1.20	240	158	10,5	—
0.90	38	39	—	—
0.75	13	10	<20"	1

E' noto che il semiperiodo, in reazioni monomolecolari è indipendente dalla concentrazione iniziale, in ordinarie reazioni d'autocatalisi cresce fortemente colla diluizione. Nel nostro caso si vede che passando p. es. dalla concentrazione 1,50 % alla concentrazione 0,75 il semiperiodo diventa circa 40 volte più breve! Colla lieve variazione da 0,90 % a 0,75 % il semiperiodo diviene tre volte più breve. Non v'è esempio alcuno di reazione in cui aumenti così piccoli di diluizione portino effetti così grandi. Che in un sistema anidro l'introduzione di traccie di umidità possa produrre notevoli effetti, è fenomeno noto e comprensibile, ma che in una soluzione già diluita (3 o 1,5 %) un leggero aumento di diluizione porti tali conseguenze è un fenomeno che può apparire inesplicabile. Poichè, pure essendo evidente, anche pel colore diverso del precipitato (nero e verde) che nelle soluzioni da 3,0 % a 1,50 % (alcalinità 1,66 %) si ha un catalizzatore e in quelle a concentrazione minore un altro, più attivo, resta sempre la stranezza del fatto che una variazione così piccola di concentrazione in soluzioni già diluite occasioni la formazione di composti così diversi.

Il comportamento dell'ossido o idrato di rame andava studiato anche più largamente per questa ragione: quando si vede che partendo dalle soluzioni più concentrate di H_2O_2 (p. es. 3 %) si ha un precipitato nero e poi (quando dopo un tempo assai lungo oltre $^3/_4$ di H_2O_2 sono decomposti) si ha il precipitato verde e la reazione s'intensifica potrebbe nascere il dubbio che il precipitato nero che si forma quasi subito sia del tutto inattivo e che la debole azione all'inizio sia dovuta a tracce del precipitato verde, nascoste da quello nero. Ora, l'esistenza di due distinti periodi febbrili, separati da una larga fase di scarsa at-

tività, se ben comprovata, è tale evidentemente da escludere la suddetta ipotesi e da far credere invece al formarsi successivo di due catalizzatori, uno meno attivo e l'altro più attivo, trasformantisi uno nell'altro passando per un composto inattivo.

Già dalle mie prime ricerche sopracitate pareva emergere l'esistenza di due periodi febbrili distinti, ma per assodare un fatto così importante e nuovo nella letteratura dell'autocatalisi, ho giudicato necessario procedere ad ulteriori ricerche.

Le esperienze furono eseguite al solito aggiungendo a 20 cc. della soluzione di H_2O_2, 2 cc. della soluzione rameica, 2 cc. di soluzione di idrato sodico al 20 $^0/_0$ (raggiungendo nel complesso l'alcalinità 1,66 $^0/_0$).

L'andamento della reazione venne seguito, osservando lo sviluppo d'ossigeno, a intervallo di tempo abbastanza piccoli da poter considerare la velocità media assai vicina alla velocità vera nel punto medio degli intervalli stessi. Questa velocità viene espressa con un numero ad essa proporzionale: i centimetri cubici d'ossigeno svolti nell' intervallo considerato, divisi per la durata dell'intervallo, espressa in minuti. Tale numero poi viene diviso per un numero proporzionale alla massa media dell'acqua ossigenata nell' intervallo e precisamente il numero di cc. d'ossigeno (a 15^0) che potrebbe dare l'acqua ossigenata nel punto medio dell'intervallo, dato che si decomponesse completamente. Per evitare poi ingombro di decimali si moltiplica in fine per 1000. Esempi pratici di tale calcolo ho dato nella mia nota sopracitata.

S'ottiene così un numero che evidentemente è proporzionale alla costante di velocità di reazione e che dovrebbe essere evidentemente costante (indipendentemente anche dalla conc. dell'acqua ossigenata impiegata) se si trattasse di una reazione ordinaria. Le variazioni di questo numero che nelle tavole indico con K mettono chiaramente in evidenza l'andamento febbrile delle nostre reazioni.

Per rappresentare poi nel modo più breve e schematico i risultati ottenuti, mi limito a riportare K già calcolato, a vari intervalli della reazione opportunamente scelti, in modo da dare un'idea generale sufficientemente esatta dell'andamento della reazione. All'uopo nella 1. colonna, sotto la lettera F metto un numero che esprime i centesimi di H_2O_2 già decomposti nell' istante considerato e di fianco si riporta il valore di K nell'istante stesso.

Per es., se sotto F è scritto 80 e di fianco (sotto K) 4,25 ciò significa che all'istante in cui $^{80}/_{100}$ di H_2O_2 sono già decomposti, la costante della velocità di reazione è espressa dal numero 4,25.

Per dimostrare l'esistenza di due periodi febbrili, potrei indicare la posizione e il valore del 1^0 massimo, del minimo e del 2^0 massimo.

Però mentre anche con poche indicazioni si può intuire l'andamento della reazione ove le variazioni di K sono pressochè rettilinee, ciò non è nei periodi di rapida variazione e quindi indicherò il valore di K anche in qualche altra fase della reazione ove ciò sia utile.

Inoltre riporto, come primo dato, il valore di K nel periodo d'incubazione, calcolato dal tempo necessario per lo sviluppo del primo cc. di ossigeno. Il valore di K relativo ai due massimi e al minimo è sottosegnato.

E' da avvertire che l'istante della reazione in cui si verifica il minimo può indicarsi solo con approssimazione poichè esso si trova entro una larga fase della reazione ad andamento pressochè costante. Inoltre è da notare che in quelle reazioni in cui si hanno in certi momenti forti velocità (p. es. K>50). A causa della decomposizione di H_2O_2 (reazione esotermica) si può avere (nonostante il bagno) un elevamento di temperatura di qualche grado sul liquido reagente, ciò che esagera leggermente la costante di massimo.

CuO mg. 1 H_2O_2 3,00 % t = 15°		CuO mg. 2 H_2O_2 3,00 % t = 15°		CuO mg. 3 H_2O_2 3 % t = 15°		CuO mg. 4 H_2O_2 3,00 % t = 15°	
F	K	F	K	F	K	F	K
—	0,14	—	0,32	—	0,76	—	0,84
16	**2,06**	12	**2,74**	8	**2,94**	5	**4,12**
59	**0,81**	69	**0,00**	25	**2,20**	18	**3,10**
80	4,25	80	5,44	80	17,1	80	11,1
90	23,86	90	47	90	68	90	81,8
96	**55,0**	95	58	92	**114**	95	**161**

CuO mg. 5 H_2O_2 3,00 % t = 15°		CuO mg. 1 H_2O_2 7,96 % t = 15°		CuO mg. 1 H_2O_2 1,50 % t = 15°		CuO mg. 5 H_2O_2 3,00 % t = 0	
F	K	F	K	F	K	F	K
—	2,02	—	0,131	—	0,40	—	0,24
6	**8,09**	5	**0,868**	6	**2,21**	10	**0,841**
20	**0,90**	54	**0,551**	14	**1,22**	30	**0,060**
80	18,1	80	0,990	80	45,6	80	2,44
90	83,9	95	6,12	90	132	90	12,1
96	**250**	98	**10,3**	93	**170**	94	**17,1**

I risultati di queste esperienze mostrano chiaramente l'esistenza di due periodi febbrili, inframezzati da un periodo di scarsa attività. Rilevante specialmente è il 2° massimo il quale si verifica spesso quando $^9/_{10}$ di H_2O_2 è decomposta ed è tale che nonostante la concentrazione

di questa sia ormai divenuta piccolissima si ha, in corrispondenza ad esso, un più rapido sviluppo d'ossigeno che in qualsiasi fase precedente della reazione.

S'osserva peraltro ciò che potremmo chiamare un fenomeno di sfasamento nella marcia della reazione, cioè che mentre, p. es., con soluzioni di H_2O_2 a 0,75 %, eccettuato il breve periodo d' incubazione, lo sviluppo d'ossigeno è immediatamente rapido, invece partendo, p. es., di soluzioni a 3 %, il periodo di massimo sviluppo non s' inizia quando la conc. è ridotta a 0,75 % ma in ritardo, cioè quando la diluizione è divenuta maggiore.

Ciò risulta chiaramente dalla seguente tavola riassuntiva la quale si riferisce a esperienze eseguite con 1 mg. CuO e H_2O_2 alla conc. indicate nella 1. linea. Con F s'indicano le posizioni della reazione però tutte riferite alla reazione con H_2O_2 al 3 %: onde, p. es., 60 si riferisce al momento in cui la conc. è arrivata a 1,20 % qualunque sia stata la conc. iniziale.

Nelle colonne è indicato il valore di K.

F	3 %	1,5 %	1,2 %	0,9 %	0,75 %
60	0,90	1,33			
65	1,02	1,25	2,40		
70	2.35	1.58	4,65		
75	3,01	2,25	5,20	17.5	
80	4,25	3,75	6,70	18,2	55,7
85	6,22	10.0	16,4	54,1	109
90	23.8	45,6	64.0	147	160

Così pure due periodi ho riscontrato adoperando come catalizzatore l'idrato di tallio (non sperimentato nelle mie precedenti ricerche) ottenuto da nitrato talloso e idrato sodico. Questo, dopo un periodo d'incubazione piuttosto lungo dà, in presenza di H_2O_2, un intorbidamento e poi un precipitato giallastro non molto abbondante da principio, ma che diviene più scuro, abbondante e raccolto specialmente quando la decomposizione di H_2O_2 accenna a cessare. Nel caso del tallio il 2. periodo febbrile non è così intenso come nel caso del rame e i due periodi non si distinguono sempre nettamente specie quando le condizioni di concentrazione e di temperatura sono tali che la decomposizione è rapida.

Ad ogni modo nelle condizioni indicate nella tavola seguente non v'è dubbio alcuno sull'esistenza dei due periodi.

Tl_2O mg. 3,2 H_2O_2 3,00 % t = 0		Tl_2O mg. 1,6 H_2O_2 3,00 % t = 15		Tl_2O mg. 16 H_2O_2 3,00 % t = 0		Tl_2O mg. 16 H_2O_2 1,50 % t = 0	
F	K	F	K	F	K	F	K
—	0,048	-	0.088	—	0,315	—	0,73
5	**2,26**	8	**0,803**	33	**36,6**	21	**12,5**
18	**1,37**	20	0,518	55	**22.9**	33	**8,1**
30	2.00	38	**0,298**	75	**40,08**	60	14.8
50	3,98	70	0,580	80	39,3	68	**17,2**
68	**5,34**	90	2,00	90	33.3	70	14,5
80	3 39	91	**2.07**				

A parte anche i due periodi, sul tallio si riscontra come nel rame (e anche nel nichel) il valore più elevato di K a reazione molto inoltrata (cioè quando 7 o 8 decimi di H_2O_2 sono scomposti), ciò che non avviene in generale per gli altri idrati coi quali si inizia presto il periodo di definitivo rallentamento come vedremo.

L'andamento della reazione fin quasi alla fine (che non sempre era stato seguito nelle mie precedenti ricerche) è illustrato dalla seguente tavola che riassume i risultati di esperienze eseguite con H_2O_2 a 3,00 % e cogli idrati (od ossidi) dei metalli sottoindicati. Nella tavola è sottolineato il valore approssimativamente massimo di K.

F	MnO mg. 2,5	Fe_2O_3 mg. 5	CoO mg. 0,1	NiO mg. 2,5	Ag_2O mg. 0,12	Au_2O mg. 0,4	HgO mg. 1,6	PbO mg. 1
—	10,5	2,0	7.18	3,20	10,04	14,4	3 28	25.6
10	29,0	**38.6**	28.5	9.20	**38.6**	33,0	**60,0**	**125**
20	32 7	17.0	**67,2**	11,8	18.5	**39,0**	37.6	98.7
30	34,8	10.8	37.7	11,7	12.8	38,5	28,5	42,3
40	**40.8**	8.83	37,0	12,0	10,7	35,4	10.7	22.7
50	20,9	6,08	26,6	13.8	11,4	26,4	1,62	15.0
60	10.9	5,60	19.8	**17,1**	11,7	20,0	1,35	8,2
70	10.4	5.50	13.8	15,0	12.2	13,1	**1,64**	6,3
80	9.49	5.72	10.3	14,1	12,1	3,94	**1,68**	6.1
90	9,11	6,20	8,0	7,8	9,9	1,71	**1,70**	5,4

Per mostrare il diverso andamento generale della reazione coi diversi ossidi e specialmente per mettere in evidenza la durata e intensità del periodo (o dei periodi) ho rappresentato in un diagramma mediante curve le variazioni di K (ordinate) nelle condizioni di conc. del catalizzatore espresse nella tavola ora riportata. Pel Tl è rappresentata l'esperienza con mg. 16 di Tl_2O e t = 0. Pel Cu con mg. 1 di CuO e t = 15°. Le ascisse indicano i valori di F cioè le posizioni della reazione

dall'inizio (0) fin quasi alla decomposizione completa di H_2O_2 (100). Le ordinate delle diverse curve si riferiscono a una stessa scala: solo quelle del rame sono raddoppiate in confronto alle altre, perchè in tal modo acquista maggior rilievo l'andamento della reazione.

S'osservi la brevità e intensità del periodo febbrile con argento, oro e specialmente con mercurio e piombo. Eccettuato il nichel che raggiunge il massimo a reazione abbastanza inoltrata (avvicinandosi in ciò al rame e venendo a stabilire una notevole regolarità nella succes-

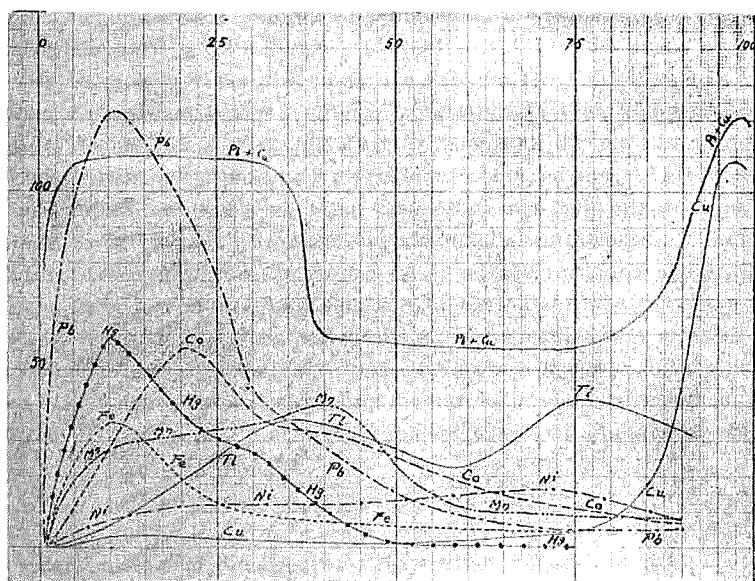



DIAGRAMMA 1.

sione Fe, Co. Ni e Cu), negli altri il massimo è raggiunto prima che $^1/_{10}$ di H_2O_2 siano decomposti e con Fe, Au, Hg, Pb prima che siano scomposti i $^2/_{10}$. Mentre però con Fe e Ag, pure raggiungendosi presto il massimo, l'estinzione è lenta, cioè la velocità di reazione decresce lentamente mantenendosi abbastanza alta fin quasi all'ultimo, invece con Hg e Pb si ha a un certo punto una rapida caduta della reazione, onde già nella mia prima nota, parlando del comportamento di detti elementi dissi che fornivano un esempio di *processi febbrili effimeri*. Ho fatto anche un'osservazione, non inutile per l'interpretazione dei fenomeni studiati: che, p. es., il mercurio, durante il processo febbrile intenso non dà che un leggero intorbidamento bianco gialliccio, invece

appena si inizia l'anzidetta rapida caduta della reazione, si ha un precipitato grigio che poi iscurisce sempre più. Così col piombo non s'osserva alcuna sensibile precipitazione durante l'intensissimo periodo febbrile, nel mentre contemporaneamente alla rapida caduta della reazione appare un precipitato giallo polverulento che poi scompare.

Poichè in generale, eccettuato qualche caso ([2]), le azioni di due catalizzatori agenti contemporaneamente si sommano a meno che uno non sia in tale eccesso sull'altro da invilupparlo o assorbirlo, ho potuto realizzare alcune reazioni dall'andamento del tutto straordinario, facendo agire contemporaneamente (nelle solite condizioni di conc. di H_2O_2 e NaOH cioè 3,00 % e 1,66 %) 1 mg. di PbO e 1 mg. di CuO, ovvero 1 mg. di HgO e 1 mg. di CuO. Date le diverse regioni di concentrazione nelle quali i catalizzatori corrispondenti si mostrano più attivi (cioè, p. es., per Pb una conc. di H_2O_2 superiore a 2 % e per Cu inferiore a 0.75 %) si ha una reazione con due intensissimi periodi febbrili all'inizio e alla fine e in mezzo un largo periodo in cui l'azione è assai lenta. Ciò è mostrato dalla tavola che segue e anche dalla curva contrassegnata con Pb e Cu la quale è riportata nel diagramma con uno spostamento di 50 dell'ordinata per non confonderla con altre.

Questa curva ha una forma che è esattamente il contrario di quella delle reazioni febbrili ordinarie: mentre in queste si ha un ramo ascendente fino a un massimo e poi un ramo discendente, nel nostro caso si ha esattamente il contrario.

PbO 1 mg.	CuO 1 mg.	HgO 1 mg.	CuO 1 mg.
F	K	F	K
10	58	10	68
20	60	20	30
30	57	30	12
40	12	40	7
50	8	50	6
60	7	60	3,5
70	6	70	3.5
80	11	80	11.8
90	35	90	34
95	85	94	56

A completare i dati necessari per discutere a fondo la questione, ho studiato anche l'influenza delle variazioni di alcalinità sull'intensità e sulla posizione dei periodi febbrili.

([2]) Questa Gazzetta, **55**, 252 (1925).

Come s'è detto, tutte le esperienze soprariportate sono state eseguite aggiungendo 2 cc. d'idrato sodico al 20 %, onde tenuto conto che complessivamente si avevano 24 cc. di liquido, la quantità d'idrato sodico era 1,66 %.

Ora avendo eseguito esperienze anche con un'alcalinità maggiore o minore, riferirò del pari la concentrazione dell'idrato sodico al volume complessivo del liquido.

M'è risultato anzitutto che con Fe, Co, Ni le variazioni d'alcalinità non hanno molta importanza sull'andamento della reazione. Infatti, portando la conc. dell'alcali da 0,44 % a 3,22 % non si constatano grandi differenze.

Col *rame* invece l'accrescimento di alcalinità aumenta fortemente la velocità di decomposizione di H_2O_2; basti il dire che con soluzioni contenenti l'alcali alla conc. di 1,66; 3,22; 4,98; 6,94 % il tempo necessario a decomporre per $^3/_4$ la solita soluzione di H_2O_2 a 3 % è rispettivamente di minuti 1320, 208, 39, 17 (t = 15°, CuO mg. 1). Si osserva inoltre che mentre nelle esperienze già riportate (coll'alcalinità 1,66 %) si nota un innalzamento brusco e fortissimo della velocità di reazione quando si passa dalla conc. 1,50 % di H_2O_2 a 0,75 %, invece coll'alcalinità doppia 3,22 % si ha un forte aumento quando si passa dalla conc. 3 % di H_2O_2 a 1,50 %. Ciò mostra che l'aumento dell'alcalinità favorisce la velocità di reazione perchè innalza quel limite di concentrazione sotto al quale si forma il catalizzatore più attivo: quello al quale si deve il secondo periodo intensamente febbrile.

Con *argento* le variazioni d'alcalinità non hanno molta influenza, tuttavia una forte alcalinità tende a rallentare sensibilmente la velocità di reazione nelle fasi più inoltrate. Invece con *oro, mercurio e piombo*, cioè cogli elementi caratterizzati da un periodo febbrile breve e intenso (se l'alcalinità è 1,66 %), l'aumento dell'alcalinità rende tale periodo sempre più breve sino a farlo sparire, mentre che la diminuzione fa aumentare l'ampiezza del periodo fino a provocare una rapida decomposizione di quasi tutta l'acqua ossigenata.

Infatti con *oro* (mg. 0,4 Au_2O) e soluzioni contenenti 0,22 %; 0,88 %; 1,66 % di NaOH, il tempo necessario per la decomposizione di $^3/_4$ di H_2O_2 (conc. 3 %) è rispettivamente di minuti 7, 11, 112. Così con *mercurio* (mg. 1 HgO) e soluzioni aventi l'alcalinità 0,44; 0,88; 1,66; 3,22 % i detti tempi sono di minuti 13, 15, 59, 107.

Ma il caso più interessante e tipico si ha col piombo (1 mg. PbO) il quale colla solita soluzione d'alcalinità 1,66 % dà un periodo febbrile intensissimo e breve come s'è visto. S'osservino i dati della tabella seguente dai quali risulta come il periodo febbrile sia ampissimo se l'al-

calinità è compresa fra 0,22 e 0,44 % e poi va gradualmente e con grande regolarità restringendosi sino a sparire col crescere dell'alcalinità. Nella 1. linea si riportano le conc. di NaOH, nella 1. colonna le posizioni della reazione, nelle altre il tempo, espresso in minuti, per raggiungere la posizione indicata sotto F.

F	0,22	0,44	0,88	1,32	1,66	3,22
25	1,6	1,1	1,2	1	2	400
50	3	2,1	2,2	4,5	101	
75	5	3,8	8	316		
90	7	8	48			

Aumentando fortemente la conc. di H_2O_2, anche con NaOH a 3,22 %, si ha un forte periodo febbrile iniziale. Per es., con H_2O_2 a 6,66 % e NaOH a 3,22 %, si ha in pochi minuti la decomposizione di oltre metà di H_2O_2 fino ad arrivare ad una concentrazione di circa 3,60 %, dopo di che si ha un brusco rallentamento della reazione e compare il solito precipitato giallo polverulento che annunzia sempre il rallentamento. Se invece H_2O_2 è inizialmente a concentrazione più bassa, p. es., a 0,75 %, è già troppa quell'alcalinità 0,44 % che produce in pochi minuti la decomposizione di $^9/_{10}$ di H_2O_2 a 3 %, onde occorre più di un'ora perchè la concentrazione discenda da 0,75 % a 0,30 %. Riducendo invece ancora l'alcalinità e precisamente a 0,11 % bastano due minuti per passare dalla conc. 0,75 % a 0,30 %.

Quindi la rapidità della reazione dipende non solo dall'alcalinità ma dal rapporto fra la conc. di H_2O_2 e quella dell'alcali: quando tale rapporto è inferiore a un certo valore, la reazione è lentissima. Se inizialmente tale rapporto è più o meno superiore a tal valore, la reazione s'inizia rapidissima salvo poi a cadere bruscamente quando per la distruzione di parte di H_2O_2 tale rapporto è sufficentemente diminuito. Con un'alcalinità elevata (1,66 % o 3,22 %), ciò avviene quando H_2O_2 è ancora una conc. notevole (rispett. 2 % e 3,6 %): se l'alcalinità è più debole (0,22 a 0,44 %) la reazione è rapida fin che la conc. di H_2O_2 è scesa a 0,30 % circa.

Nelle esperienze con alcalinità elevata (1,66 % e più) non si verificano sensibilmente fenomeni di sfasamento, come p. es., nel caso del rame, cioè non v'è ritardo dei catalizzatori a mettersi in equilibrio colle conc. varianti di H_2O_2. Infatti nelle esperienze con alcalinità 1,66 % si osserva che mentre la reazione è lentissima se la conc. di H_2O_2 è minore di 2 %, d'altra parte con soluzioni diverse di conc. maggiore la

reazione febbrile decade bruscamente proprio quando è raggiunta la conc. di 2 % circa. Però con soluzioni di più debole alcalinità si verificano fenomeni di sfasamento, tanto è vero che come s'è riportata dianzi, quando l'alcalinità è 0,44 % una soluzione al 3 % di H_2O_2 si riduce a 0,3 % in 8 minuti circa, invece una soluzione a 1,5 % si riduce a 0,30 % in oltre un'ora.

Il tallio ha un comportamento analogo a quello del piombo per quanto nel complesso la sua azione catalitica sia favorita da una maggiore alcalinità: anche qui v'è un *optimum* nel rapporto fra H_2O_2 e alcali, variabile entro certi limiti i quali possono apparire abbastanza larghi per fenomeni di sfasamento.

Ecco p. es., i risultati ottenuti con 16 mg. di Tl_2O e H_2O_2 a 6,66 % e la quantità di alcali indicati nella 1. linea. Nella 1. colonna è indicata la posizione della reazione, nelle altre il tempo in minuti per raggiungere le varie posizioni:

F	0,83	1,66	3,22	6,44
20	38	23	16,8	17
50	63	32	25	26
80	74	40,1	37,6	45
90	76	43,9	46	107
96	79	54	180	400

Si vede che la reazione, nel suo assieme più rapida, è quella coll'alcali a 1,66 %. Crescendo l'alcalinità si ha un lieve aumento di velocità all'inizio, ma una forte diminuzione quando la reazione è inoltrata: evidentemente colla scomparsa d'una parte di H_2O_2, il rapporto fra questa e NaOH diviene assai inferiore ai limiti che comprendono l'*optimum*. Diminuendo invece la conc. di H_2O_2 a 0,88 % evidentemente il rapporto delle due concentrazioni è molto superiore all'*optimum* e la reazione si inizia lentamente (mentre p. es., colla stessa alcalinità, la reazione comincia rapidamente se H_2O_2 è inizialmente al 3 %): ma poi a reazione inoltrata lo sviluppo d'ossigeno diviene rapidissimo perchè colla diminuita conc. di H_2O_2 si rientra nei limiti più favorevoli. Cosicchè il tempo necessario per la decomposizione dei primi quattro decimi di H_2O_2 è circa 5 volte maggiore di quello necessario alla decomposizione di altri $^4/_{10}$, nonostante la minore massa media.

Certo questi limiti dell'*optimum* appaiono assai larghi dal momento p. es., che nel corso della reazione coll'alcalinità 1,66 % si ha grande rapidità quasi dal principio alla fine. Ciò è dovuto a fenomeni di sfa-

samento perchè mentre con mg. 16 di Tl_2O, H_2O_2 a 3 % e NaOH 1,66 % bastano quindici minuti perchè H_2O_2 si riduca alla conc. 0,30 % (di cui 6 circa per passare da 1,20 a 0,30 %), invece partendo da H_2O_2 a 1.50 % (ferme restando le altre condizioni) occorrono 40 minuti perchè la conc. di H_2O_2 si riduca a 0,30 %. Ciò vuol dire che con H_2O_2 a 1,50 % e soda 1,66 % il rapporto è inferiore all'*optimum*; onde se partendo da H_2O_2 a 3 % non si ha rallentamento quando la conc. è discesa a 1,50 % ciò dipende evidentemente dalla persistenza d'un catalizzatore il quale come qualità e quantità non corrisponde più alla conc. di H_2O_2 e dell'alcali.

Osserviamo infine che mentre il massimo d'attività cogli ossidi di tallio si ha quando nel liquido appare un intorbidamento gialliccio, invece la caduta più o meno rapida della reazione che si verifica colle soluzioni più fortemente alcaline coincide colla formazione d'un precipitato bruno, quasi nero, abbondante, raccolto al fondo.

Da ultimo notiamo che mentre cogli altri idrati l'innalzamento di temperatura porta ad aumenti della velocità di reazione che sono dell'ordine di grandezza di quelli delle reazioni ordinarie (p. es. con H_2O_2 3 %, 1 mg. CuO, NaOH 1,66 % la velocità media di reazione a 45° è oltre 20 volte che a 15°), invece con mg. 16 di Tl_2O, H_2O_2 3 %, alcalinità 1,66 % si ha una certa diminuzione della velocità di reazione se s'innalza la temp. da 15° a 45° e forse tale diminuzione è più notevole di quanto appare poichè l'acqua ossigenata sola da me adoperata subiva a 45° una sensibile decomposizione se alcalinizzata a 1,66 %. Decomposizione dovuta certo a tracce d'impurità difficili a constatarsi, forse a idrato ferrico, com'è provato dal fatto che aggiungendo qualche centigrammo d'un sale di magnesio in modo che in seguito all'aggiunta d'idrato sodico precipiti $Mg(OH)_2$, la decomposizione è lieve e avviene con lentezza anche a 65°. E' probabile che $Mg(OH)_2$, pressochè inattivo per se stesso dia dei composti salini (ferriti di magnesio) o prodotti di adsorbimento o inviluppi meccanicamente le traccie d'impurità.

Esposti così i principali risultati delle mie ricerche, possiamo anzitutto domandarci come si può spiegare l'esistenza evidente di due periodi febbrili (specie nel caso del rame e del tallio) inframezzati da un periodo di stasi o di minima intensità.

S'è già detto che ciò devesi alla formazione successiva di catalizzatori diversi in seguito alle condizioni varianti di conc. di H_2O_2 nel corso della reazione. Ciò p. es., nel caso del rame è reso evidente dai cambiamenti di colore del precipitato (bruno nero, verde cupo, verde pomo, verde azzurro).

Per una serie di considerazioni v'è ragione di ammettere che dapprincipio si formi un *perossido nero*, al quale si deve il primo periodo

febbrile e che in seguito, quando la diluizione di H_2O_2 è divenuta sufficente si formi un *sottossido verde* di grande attività, al quale si deve il secondo e più intenso periodo febbrile. Infatti che i metalli pari Cr, Mn, Fe, Co, Ni formino con H_2O_2 in soluzioue alcalina dei perossidi è cosa ormai ammessa e dimostrata: solo possono restare dei dubbi sulle formule da attribuire a detti perossidi, essendo assai difficile isolarli dal sistema nel quale si sono formati senza alterarli. Invece i metalli dispari a piccola tensione di soluzione come Ag, Au, Hg subiscono, per opera di H_2O_2 in soluzione alcalina un'azione riducente: solo si potrà considerare come controversa la questione se prima dei metalli liberi si formino, come prodotti intermedi dei sottossidi.

Ora è più che probabile che il rame, in posizione intermedia fra i primi e i secondi, collegato con Ag e Au da relazioni di gruppo e come questi a piccola tensione di soluzione (e formante ossidi facilmente riducibili), d'altra parte collegato a Ni, Co, Fe dalle relazioni di periodo, possa come questi ultimi subire azione ossidante per opera di H_2O_2 e alcali dando un perossido se la conc. di H_2O_2 supera un certo limite (circa 1,5 %) e invece subisca un'azione riducente dando un sottossido se la conc. di H_2O_2 è inferiore a 1,25 % circa.

Infatti il perossido debolmente attivo che si forma a una conc. di H_2O_2 a 1,5 % ha un'attività che s'accorda perfettamente colla successione Co, Ni, Cu. Infatti, p. es., con 1 mg. di questi ossidi, H_2O_2 a 3 % e alcalinità 1,66 % il tempo necessario a scomporre $^1/_7$ di H_2O_2 è di pochi minuti con Co, 100 minuti con Ni, oltre 200 minuti con Cu (t = 15°).

Invece l'azione del sottossido verde attivissimo del Cu si collega bene coll'azione dei sottossidi (o comunque prodotti di riduzione) di Ag e Au.

Onde s'avrebbero le notevoli regolarità espresse dallo schema seguente:

Cobalto → *Perossido* attivissimo.
Nichel → *Perossido* meno attivo.
Rame ↗ *Perossido* anche meno attivo per H_2O_2 di c. $>$1,50 %.
Rame ↘ *Sottossido* enormemente attivo per H_2O_2 di c. $<$1,25 %.
Argento → *Sottossido* attivissimo, meno di quello di rame.
Oro → *Sottossido* attivo, ma meno di quello d'argento.

Ciò nelle predette condizioni di alcalinità (NaOH 1,66 %).

E' certo che una tale interpretazione spiega bene i due periodi perchè quando il rame, a causa della decomposizione di H_2O_2, viene a trovarsi in una zona di concentrazione, in cui comincia a manifestarsi un

debole azione riducente, il perossido si trasforma lentamente in sottossido passando probabilmente attraverso l'ossido normale cataliticamente inattivo: donde il periodo di stasi o meglio di minimo compreso fra i due periodi, nel quale tempo probabilmente l'ossido normale esercita solo azione di superficie. Se partendo da diverse conc. di H_2O_2 il minimo non corrisponde alla stessa conc. di H_2O_2 ciò è in relazione cogli accennati fenomeni di sfasamento.

Nel complesso avverrebbe, nel corso della reazione provocata da ossidi di rame, quanto è espresso nello schema seguente:

I. - *Periodo febbrile poco intenso.* — Formazione lenta e accumolo del perossido fino a un massimo di concentrazione e poi inizio della riduzione di quest'ultimo ad ossido normale.

II. - *Periodo di stasi.* — Accumolo massimo di ossido normale.

III. - *Periodo febbrile intenso.* — Riduzione dell'ossido normale a sottossido e accumolo di questo fin quasi alla fine.

Così lo strano fenomeno presentato dal rame si spiega facilmente: la zona di concentrazione di H_2O_2 in cui si passa dall'azione ossidante all'azione riducente è assai ristretta e data l'enorme differenza fra l'attività del perossido e quella del sottossido (differenza come s'è detto di ottimo accordo colla successione Co, Ni, Cu da una parte e Cu, Ag, Au dall'altra) si spiega così come variazioni anche piccole di concentrazione in soluzioni gia notevolmente diluite, portino effetti così enormi. Naturalmente questa zona critica di conc. di H_2O_2 attraverso la quale si passa da un'azione ossidante a un'azione riducente rispetto agli ossidi o idrati di rame, si modifica coll'alcalinità. Aumentando quest'ultima, detta zona tende a spostarsi verso concentrazioni più elevate; p. es., se l'alcalinità è 3,22 $^0/_0$ anzichè 1,66 $^0/_0$, la zona anzichè trovarsi tra 0,75 $^0/_0$ e 1,5 $^0/_0$, si trova fra 1.50 $^0/_0$ e 3,00 $^0/_0$. Diminuendo l'alcalinità, la zona critica tende a spostarsi verso conc. più basse fino a sparire e con essa sparisce il 2° e intenso periodo febbrile. Già con l'alcalinità 0,44 $^0/_0$ il secondo periodo febbrile si riduce a un breve e poco sensibile risveglio verso quasi la fine e a reazione finita si vede un piccolo strato di precipitato nero ancora inalterato.

Vediamo ora ciò che probabilmente avviene nel caso di Ag, Au e Hg. Cogli ossidi di questi metalli, di facile riducibilità, l'acqua ossigenata in soluzione alcalina, ha unicamente azione riducente e (come avviene anche nel caso del rame), l'azione riducente è tanto più forte quanto più la soluzione è alcalina. Ma tale azione in questo caso non s'arresta alla formazione di sottossidi che sono catalizzatori attivi, ma può arrivare fino alla formazione dei metalli liberi i quali non essendo in forma colloidale ma semplicemeute polverulenta manifestano debole

azione catalitica su H_2O_2. Infatti con Ag e Au in presenza di molti alcali la diminuzione della velocità di decomposizione di H_2O_2 che si verifica dopo un breve e intenso periodo febbrile coincide con l'aumento, iscurimento e deposizione del precipitato. Nel caso poi del mercurio, durante il periodo febbrile intenso, si ha appena, come s'è accennato, un intorbidamento bianco gialliccio: la brusca diminuzione nella conc. di H_2O_2 coincide col viraggio del precipitato al grigio e poi al nero e colla deposizione di questo. Ciò si ha quando l'alcalinità è uguale o superiore a 1,66 %: con alcalinità inferiore, secondo quanto s'è visto, il periodo febbrile va aumentando d'ampiezza, tanto che con NaOH a 0,22 o 0,44 % la reazione è rapidissima fin quasi alla fine. Evidentemente in questi casi non s'arriva al metallo libero o almeno questo si separa parzialmente e solo alla fine.

Col piombo, il quale a differenza di Ag, Au e Hg ha una tensione e ossidabilità elevata, si ha probabilmente la formazione d'un perossido attivissimo se l'alcalinità è debole. Se l'alcalinità è 1,66 % e la conc. di H_2O_2 non supera sensibilmente 2 % non si forma in modo apprezzabile catalizzatore attivo e la scomposizione di H_2O_2 è lentissima. Se alla stessa alcalinità la conc. di H_2O_2 è alquanto superiore (p. es. 3 % o più) si ha un periodo febbrile intensissimo ma breve perchè quando la conc. di H_2O_2 è discesa a circa 2 % si ha una brusca caduta di velocità. Questa caduta coincide coll'apparire di un precipitato giallo polverulento (PbO) che poi scompare per la probabile formazione di $Pb(ONa)_2$. Tale precipitato si forma probabilmente per riduzione del perossido che compare nella prima fase. E' evidente che se l'alcalinità è 1,66 %, la conc. 2 % di H_2O_2 rappresenta, come nel caso del rame, un termine di passaggio dall'azione ossidante all'azione riducente. Però in questo caso, data la maggiore ossidabilità del piombo, in confronto al rame, l'azione riducente non porta a un sottossido attivo (la cui formazione è prerogativa dei metalli a bassa tensione) ma a un ossido di tipo normale inattivo (PbO). Onde invece d'aver due periodi come nel rame, si ha una brusca caduta di velocità. Diminuendo l'alcalinità si diminuisce gradualmente l'azione riducente e allora il perossido può formarsi e sussistere anche a una maggiore diluizione di H_2O_2: cosicchè con alcalinità da 0,22 a 0,44 % la reazione procede rapidissima fin quasi alla fine. La tavola prima riporta dimostra chiaramente lo spostarsi graduale e regolare della zona critica col variare della conc. dell'alcali. Con alcali a 0,88 % c'è già una sensibile caduta di velocità quando H_2O_2 è giunta alla conc. 0,75 %, con alcali a 1,32 %, quando la conc. è scesa a 1.5 %; con 1,66 % e 3,22 % quando la conc. è discesa rispettivamente a 2 % e 3,6 % circa.

Interessante, per quanto complesso, è il comportamento del tallio pel quale poteva attendersi un'azione intermedia fra Hg e Pb, ma che in realtà ha un comportamento singolare come tutto ciò che riguarda questo elemento. S'è parlato a proposito di Pb e Cu di azione ossidante e riducente di H_2O_2 in condizioni diverse di concentrazione e di alcalinità. Che anche nel caso del Tl ciò avvenga è facile a dimostrarsi. Già Schönbein [3] ha trovato che bagnando con H_2O_2 la superficie lucente del tallio metallico si forma uno strato bruno di Tl_2O_3, il quale poi scompare tuffando il metallo in una sufficiente quantità di H_2O_2, evidentemente per riduzione di Tl_2O_3 a Tl_2O (e quindi TlOH) solubile. Dunque s'avrebbe dapprincipio, per azione di H_2O_2 in difetto, azione ossidante e poi, per eccesso di H_2O_2, azione riducente. Dalle mie esperienze poi è risultato che il precipitato scuro di Tl_2O_3 che si ottiene alla fine delle reazioni sopra dette fra H_2O_2, alcali e sali tallosi, si scioglie immediatamente in H_2O_2 neutra formando evidentemente Tl_2O. A 45° però, Tl_2O_3 non si forma neppure in soluzione alcalina e la soluzione resta limpida anche dopo aggiunta dell'alcali e anzi diviene limpida anche quando, dopo avere iniziato la reazione a freddo con conseguente precipitazione, si riscaldi poi rapidamente. In conclusione, con H_2O_2 in eccesso e senz'alcali predomina l'azione riducente; con alcali si ha a freddo azione ossidante e a 45° azione riducente. Il formarsi di TlOH a 45° spiega il rallentamento della velocità di reazione per riscaldamento.

Quanto ai catalizzatori che provocano la decomposizione di H_2O_2 e anzi, in particolari condizioni, la decomposizione secondo due periodi è probabile si tratti di perossidi sopra Tl_2O_3 e speciali ossidi labili fra Tl_2O_3 e Tl_2O (cioè che stiano fra questi due ossidi come i sottossidi di Ag, Au ecc. stanno fra metalli e ossidi normali) trasformantisi gli uni negli altri passando attraverso una forma poco attiva, forse Tl_2O_3 normale. Infatti tali ossidi labili e non isolabili non hanno a che fare coll'ossido normale Tl_2O_3 o colle forme polimere di essa e con qualsiasi forma isolabile di Tl_2O_3. Il Rabe [4] ha preparato con sali tallosi, H_2O_2 e alcali in condizioni diverse, due ossidi Tl_2O_3 uno bruno e uno nero, di diverso peso specifico e ha accennato all'esistenza di altre forme non isolabili, di diverso colore. Peraltro io ho constatato che nel periodo di massima azione catalitica, la precipitazione (anche con mg. 16 di Tl_2O_3) è assai scarsa e si limita a un intorbidamento giallastro.

Quindi i prodotti isolabili che si hanno alla fine della reazione, i quali non solo sono perossidi come impropriamente si chiamano, ma forme dell'ossido normale limite Tl_2O_3 (tanto è vero che si sciolgono

([3]) I. prakt. Chem., 93. 38 (1864). ([4]) Z. anorg. allgem. Chem., 48, 427 (1906).

facilmente in acido cloridrico diluito senza che precipiti TlCl) nulla hanno a che vedere coi prodotti che operano la catalisi i quali non sono, al solito, isolabili. Il rallentamento della reazione nelle fasi inoltrate che si verifica in presenza di forti quantità di alcali coincide invece colla formazione del vero Tl_2O_3 normale, inattivo, il quale come s'è detto, si presenta in forma di precipitato abbondante, quasi nero.

Osserviamo da ultimo che tanto il tallio che il rame che dànno reazioni di decomposizioni di H_2O_2 a doppio periodo sono situati in mezzo tra elementi ad alta tensione, ossidabili, ed elementi a bassa tensione poco ossidabili (Cu è fra Fe, Co, Ni e Ag, Au; Tl fra Au, Hg e Pb) e che questa posizione evidentemente favorisce il predominare dell'azione ossidante o riducente di H_2O_2 per piccole variazioni di concentrazione o di alcalinità.

A proposito dei risultati delle mie ricerche e dell' interpretazione di essi, ho parlato di perossidi e di sottossidi perchè l'ipotesi della formazione di tali composti si presta a rappresentare l' insieme dei fatti esposti e d'altra parte è certo che si tratta per Mn, Fe, Co, Ni di prodotti di ossidazione e per Ag, Au, Hg di prodotti di riduzione. Non mi sono curato, parlando di sottossidi, di discutere sulle numerose affermazioni contradittorie che si trovano nella letteratura a proposito della reale esistenza di tali composti e ho creduto inutile far tentativi per isolare prodotti che si formano nel corso della reazione e poi scompaiono. L'andamento di molte reazioni mostra che l'ordine è inferiore a quello che risulterebbe dall'equazione che rappresenta la reazione stessa: in tali casi bisogna pure ammettere la formazione di prodotti intermedi anche se non è possibile isolarli. Nelle reazioni da noi studiate si formano probabilmente perossidi e sottossidi a seconda dei casi (cioè prodotti di ossidazione e riduzione), sostanze alterabili che probabilmente sussistono in determinate condizioni di concentrazione di H_2O_2, alcali, temperatura ecc. sostanze che poi si modificano o scompaiono man mano diminuisce la conc. di H_2O_2.

Separare o identificare tali sostanze nel corso della reazione è certo, nella maggior parte dei casi, impossibile. Nel caso poi di Ag, Au, Hg, ho parlato di sottossidi perchè prodotti di riduzione che non sono subito, come ho dimostrato, metalli liberi (e neppure ossidi normali al minimo) non possono essere che sottossidi, intendendo con questo nome non già, come alle volte si suole, ossidi normali al minimo, ma ossidi di tipo altrettanto eccezionale quanto i perossidi, contenenti (anzichè un eccesso di ossigeno) non eccesso di metallo labilmente legato.

Riassumendo risulta dalle mie ricerche:

Che il *ferro, cobalto, nichel* subiscono, per effetto di H_2O_2 in soluzione alcalina unicamente un'*azione ossidante* generando prodotti che provocano la decomposizione di H_2O_2.

Che invece col *rame* si ha una *zona critica* di conc. di H_2O_2 (variabile con l'alcalinità) al di sopra della quale si ha *azione ossidante*, e al di sotto *azione riducente*. Quindi partendo da soluz. di H_2O_2 di conc. superiore a quella della zona critica si hanno (nella decomposizione di H_2O_2) due periodi febbrili successivi e distinti, il primo debole dovuto a perossidi, il secondo violento dovuto a sottossidi. Tra l'uno e l'altro v'è un periodo di minima attività dovuto ad ossido normale. L'attività scarsa del perossido è in perfetto accordo colla successione Co, Ni, Cu e quella grandissima del sottossido colla successione Ag, Au, Hg. Tale differenza d'attività fra perossido e sottossido spiega l'effetto enorme (nella velocità di decomposizione di H_2O_2) della variazione di conc. di H_2O_2 da 1,50 % a 0,75 %, trovandosi, se l'alcalinità è 1,66 %, la zona critica fra queste due concentrazioni.

Invece con *argento* e specialmente con *oro* e *mercurio* si ha unicamente, per parte di H_2O_2 in soluzione alcalina, azione riducente la quale aumenta (come nel caso precedente) coll'alcalinità. Se non che iu questo caso, a differenza che in quello del rame, un'eccessiva azione riducente conduce al metallo libero, iu forma polverulenta (non colloidale) poco attiva. Quindi quando l'alcali è a una concentrazione sensibile (p. es. 1,66 % o più) si hanno periodi febbrili intensi ma effimeri perchè appena il rapporto fra la conc. di H_2O_2 e quello di NaOH s'è abbassato sotto un certo limite, la riduzione si spinge fino al metallo libero, con rapida caduta della velocità di reazione. Diminuendo l'alcalinità, il periodo febbrile intenso tende ad amplificarsi fino a comprendere quasi tutta la reazione.

Col *piombo*, metallo più ossidabile di Ag, Au, Hg, si ha un fenomeno analogo per quanto per cause diverse. Se l'alcalinità e quindi la azione riducente è debole, si forma un perossido attivissimo; se l'alcalinità è più forte si ha (se la conc. di H_2O_2 è sufficente) un periodo febbrile intenso ma effimero dopo di che, quando il rapporto fra H_2O_2 e NaOH è divenuto inferiore a un certo valor limite, si ha una brusca caduta della reazione dovuta non come nel caso precedente alla formazione del metallo libero ma semplicemente all'ossido inferiore PbO (o $Pb(ONa)_2$) poco attivo. Evidentemente la notevole tensione di soluzione dei metalli Tl e Pb è in relazione all'attitudine a formare gli ioni $\overset{+}{Tl}$ e $\overset{++}{Pb}$, invece questi ioni hanno scarsa attitudine ad assumere altre cariche. Onde come nel caso di Au e Hg una forte alcalinità porta

(in presenza di H_2O_2) alla formazione del metallo libero, così nel caso di Tl e Pb una forte alcalinità porta, in presenza di H_2O_2, la riduzione di ossidi superiori semplicemente a ossidi inferiori.

Il tallio ha un comportamento analogo al piombo per quanto la sua azione sia nel complesso favorita da una maggiore alcalinità. L'azione catalitica si deve forse a perossidi sopra Tl_2O_3 e a speciali ossidi labili fra Tl_2O e Tl_2O_3 (ciò è probabile per la ragione ora detta) e la trasformazione dei primi nei secondi passando attraverso Tl_2O_3 inattivo spiegherebbe i due periodi. Il rallentamento della reazione nelle fasi inoltrate in presenza a forte quantità di alcali è dovuto pure al formarsi di Tl_2O_3 inattivo. Invece la diminuzione della velocità della reazione a caldo (45°) si deve alla riduzione a Tl_2O (TlOH) inattivo.

Da ultimo è da osservare, a parte l' interpretazione che si può dare di questi fenomeni, che ciò che più colpisce in queste reazioni e che viene anzi a costituire un fatto unico è l'effetto enorme che nell'andamento di esse provocano variazioni piccole di concentrazione delle sostanze reagenti. Già nella mia nota ([5]) ho rilevato effetti sproporzionati della diluizione in certi processi d'autocatalisi, ma si trattava di soluzioni piuttosto concentrate. Invece nei casi ora studiati, piccole variazioni di concentrazione di soluzione diluite provocano effetti addirittura enormi.

Quando (in presenza di 1 mg. di CuO e con NaOH a 1,66 %) si passa dalla conc. 1,25 % di H_2O_2 alla conc. 0,75 % la velocità di decomposizione diviene 20 a 30 volte maggiore. Quando nell'esperienza con 1 mg. PbO e H_2O_2 a 3 % si ha l'alcalinità 1,32 %, metà di H_2O_2 si decompone in 4'; se l'alcalinità è 1,66 % lo stesso risultato si consegue in oltre 100'. Con 1 mg. PbO e l'alcalinità 1,66 %, un quarto di H_2O_2, si decompone in 2'; con l'alcalinità 3,22 % in 400'. Dato poi il diverso *optimum* per la formazione di catalizzatori attivi determinato dal rapporto fra H_2O_2 e alcali si possono avere reazioni dall'andamento del tutto eccezionale, riunendo due catalizzatori (es. Cu e Pb) in cui tale rapporto sia diverso ; si ha così una reazione in cui quello che dovrebbe essere la costante di velocità si rappresenta con una curva a forma catenaria, grandissima in principio e alla fine, bassissima per un largo intervallo in mezzo: cioè ha un andamento che è precisamente il contrario di quello delle ordinarie reazioni febbrili.

E' tutt'altro che da escludersi che fenomeni sul genere di quelli studiati si possono verificare in altre reazioni. L'effetto sproporzionato

([5]) **Questa Gazzetta, 53,** 345 (1923).

di piccole variazioni di concentrazione potrebbe spiegare alle volte la ragione di certi risultati contraddittori, specie se intervengono azioni catalitiche, quando gli Autori non si siano preoccupati di riferire con estrema precisione i dettagli delle loro esperienze e specialmente la concentrazione delle sostanze reagenti. Per es., nelle nostre esperienze con piombo, acqua ossigenata e alcali potrebbe bastare la differenza fra una determinata soluzione diluita di soda ottenuta mediante pesata dell'idrato sodico e una garantita da una titolazione per provocare grandi differenze nell'andamento della reazione.

Pisa. - Laboratorio di Chimica R. Istituto Tecnico. Giugno 1925.

DENINA E. — Analogie e differenze di comportamento delle varie forme di energia nelle trasformazioni reversibili ed irreversibili (1).

Nelle trasformazioni reversibili le varie forme di energia dimostrano proprietà analoghe. Solo nei fenomeni irreversibili si differenziano le forme così dette « superiori » dalle « inferiori ».

Questo si traduce in una generalità e simmetria notevolissime nelle espressioni, cui possono ricondursi le leggi, che regolano gli scambi di energia.

Così, nel caso della reversibilità, le equazioni si mantengono valide qualora si circolino fattori di tensione e di capacità delle varie forme in giuoco.

E' pertanto possibile intraprendere uno studio sintetico, ed estendere tutte le formule e le conclusioni della termodinamica a qualunque forma di energia.

Le considerazioni che seguono si basano sulle note considerazioni di Rankine, Maxwell, Gibbs, ecc. (2).

(1) Scopo della presente nota è di raggruppare tutte le formule che derivano dal secondo principio della termodinamica in espressioni sintetiche, rigorose, e *simmetriche rispetto a tutte le forme di energia.*

Ciò permette di compararle e precisarne i rapporti e la portata. (2) Cfr. le memorie di *D. Berthelot*, sparse nei C. R., nel Bull. Soc. Int. des Electriciens (1916); e la conferenza, recentemente pronunciata alla Soc. Chim. de France, e pubblicata nel Bull. 35, 241-302 (1924).

1. — Secondo principio dell'energetica.

E' possibile enunciare un principio fondamentale, che si può dire il « secondo principio dell'energetica » : « *Per ogni forma di energia — W — esiste un fattore —P— tale che l'*

$$(I) \qquad \int \frac{dW}{P}$$

esteso a un ciclo reversibile qualsiasi, è nullo ».

P è il fattore di tensione, e dW/P è il differenziale del fattore di capacità (C), ambedue caratteristici di ogni stato del sistema ([3]).

Quando l'energia considerata è di forma termica (Q), l'analogia cogli altri casi porta ad assumere come fattore di tensione la temperatura, e la termodinamica conferma l'intuizione. La (I) diventa infatti l'integrale di Clausius; e dQ/T, per conseguenza, il differenziale esatto di un fattore di capacità, che vien detto « entropia ».

Quando l'energia stessa sia caratteristica dello stato del sistema (come ad esempio, in generale, l'energia « interna »), dW è un differenziale esatto. Volendo conservare una forma simmetrica e generale alle nostre considerazioni, possiamo estendere anche a questo caso il concetto di fattore di tensione: basta assumere come tale una costante, e quindi porre l'energia fattore di capacità di sè stessa.

Col simbolo Δ indicheremo la « diminuzione » subita dalla quantità considerata, lungo la trasformazione in esame. Calcoleremo inoltre sempre col segno positivo il calore « sviluppato », e così pure il lavoro « eseguito » dal sistema « contro le forze esterne »:

2. — Generalizzazione delle formule di Carnot, Clausius, Helmholtz, Clapeyron, ecc.

a) Quando una certa quantità di energia di forma qualunque, ΔW_0, si trasforma, mantenendo costante il proprio fattore di tensione

([3]) **Per convenzione e simmetria di espressione vengono indicate come variazioni di « capacità » del sistema, relative rispettivamente all'energia chimica ed elettrica, anche il « numero di molecole » che hanno reagito e le cariche elettriche passate nel circuito, mentre si considerano come fattori di tensione l' « affinità » della reazione e la differenza di potenziale agente.**

— P —, (cioè, come diremo brevemente: « si trasforma a tensione costante »), il secondo principio dell'energetica afferma che le grandezze ΔW_0 e P risultano proporzionali agli incrementi subiti quando gli estremi della trasformazione si spostino, senza scambio di energia della forma considerata:

$$(II) \qquad \frac{\Delta W_0}{P} = \frac{d(\Delta W_0)}{dP}$$

L'equazione (II) deriva immediatamente dalla (I), e può anche essere assunta come espressione del secondo principio dell' energetica.

Essa ci permette di enunciare una conseguenza di grande importanza, comunemente espressa solo unilateralmente per l'energia termica:

« Quando si abbia una sorgente di energia, qualunque essa sia, che si voglia trasformare indefinitamente in energie di altra forma, mediante un sistema il quale riprenda ad ogni ciclo lo stato iniziale, una parte dell'energia si ritrova sempre sotto la medesima forma iniziale, e ad un valore più basso del fattore di tensione. Ciò permette la trasformazione della parte rimanente; e questa risulta precisamente proporzionale alla differenza dei valori estremi, che il fattore di tensione assume nel ciclo ».

Nasce così il concetto di « zero » e di « scala » assoluti per tutti i fattori di tensione [1].

La differenza, che pare esistere tra le varie forme di energia, dipende solo dalla natura dei nostri sensi, i quali percepiscono le quantità di calore (di energia termica) in gioco, e non l'entropia, mentre non afferrano, ad esempio, la quantità di energia gravitazionale che cade da un livello ad uno inferiore, ma solamente il peso: sicchè, mentre nel primo caso la trasformazione è evidentemente parziale, nel secondo appare totale. In ambedue i casi, invece, non si riesce a cambiare di forma che quella parte di energia, la quale corrisponde al prodotto del salto di tensione per la capacità in gioco [2]: e la simmetria è perfetta.

E quando non vi ha salto di tensione disponibile, tutta l'energia corrispondente non si può trasformare, è « inattiva »: così il calore ambiente non può azionare una macchina in mancanza di salto di

[1] I quali però non sono sempre accessibili al calcolo, dovendosi conoscere le quantità *totali* di energia in gioco, che spesso sfuggono. [2] Cosicchè non è esatto paragonare la quantità di calore, che cade a temperatura inferiore, a una quantità di liquido, che cade a un livello inferiore.

temperatura, allo stesso modo come l'energia gravitazionale del mare, ad esempio, non può venire utilizzata in mancanza del dislivello necessario per metterla in azione. Viceversa ogni qualvolta in un sistema è disponibile un certo salto di fattore di tensione, vi è una certa quantità di energia « attiva », capace cioè di trasformarsi in altre forme. Le trasformazioni spontanee tendono ad annullare le differenze dei fattori di tensioue; e quindi l'energia attiva di un sistema isolato va diminuendo: in questo consiste la « degradazione dell'energia ».

b) La formula (II) stabilisce la relazione fra le quantità di energia di data forma, che si trasformano con valori diversi del fattore di tensione, quando nel sistema il fattore di tensione varia senza che vari il fattore di capacità di quella particolare forma di energia.

Il secondo principio dell'energetica ci permette inoltre di trovare una relazione generale, qualunque siano le leggi con le quali si vuol far variare gli estremi della trasformazione ([6]).

Si deve infatti sempre avere:

$$\text{(III)} \qquad \Delta W_0 \frac{dP}{P} + \sum_{i=1}^{i=n} d(\Delta W_i) - \sum_{i=1}^{i=n} (dW_i - dW'_i) = 0$$

dove $-\sum_{i=1}^{i=n} \Delta W_i$, $\sum_{i=1}^{i=n} dW_i$ e $\sum_{i=1}^{i=n} dW'_i$ sono le sommatorie delle variazioni subite da tutte le altre forme di energia in gioco, (esclusa cioè solo quella di fattore P), rispettivamente nella trasformazione considerata — a P costante —, e nelle trasformazioni infinitesime. che si impongono agli stati estremi, quando si faccia variare infinitamente poco il valore di P, caratteristico del sistema (**W** si riferisce allo stato iniziale, e **W'** allo stato finale).

E se l'energia interna — U — è caratteristica di ogni stato del sistema, chiamando con E, ε, ε', le sommatorie analoghe alle:

$$-\sum_{i=1}^{i=n} \Delta W_i, \quad \sum_{i=1}^{i=n} W_i, \quad \sum_{i=1}^{i=n} W'_i$$

in cui si cancelli il termine relativo all'energia interna, è ancora:

$$\Delta W_0 \frac{dP}{P} - dE - d(\varepsilon - \varepsilon') = 0$$

([6]) **In altre parole la derivata che compare nella (II) deve essere calcolata mantenendo costanti i fattori di capacità dell'energia W_0, caratteristici degli stati estremi della trasformazione; nella (III) invece la legge della derivazione può essere qualsiasi.**

E quando gli estremi si spostino, senz'altro scambio di energia che tra le forme di fattore P e quella interna U, la (III) diventa:

$$E = P \frac{dE}{dP} + \Delta U$$

la quale contiene, come caso particolare, la formula di Helmholtz [7].

Qualora poi si consideri uno scambio finito di energia, senza che i fattori di tensione cambino di valore, la (III) dà la formula dell'isoequilibrio [8]:

$$\text{(IV)} \qquad \Sigma \Delta W_i d \log P_i = \Sigma \frac{\Delta W_i}{P_i} dP_i = \Sigma \Delta C_i dP_i = 0$$

nella quale le ΔC_i rappresentano le capacità in gioco. Essa contiene le formule particolari di Clapeyron, Lipmann, Gibbs, Helmholtz, Gilbaut, Wien, ecc.

3. — Potenziale energetico.

La quantità che abbiamo chiamato con E, caratteristica di una trasformazione a « tensione costante », dipende solamente dagli stati estremi della trasformazione, e quindi ammette una funzione potenziale:

$$\varphi = U + P_0 C_0$$

cui si può dare il nome di « potenziale energetico ».

Talora le grandezze relative agli spostamenti infinitesimi degli estremi, che abbiamo chiamato con $d\varepsilon$ e $d\varepsilon'$, sono i differenziali, cambiati di segno, di due funzioni potenziali:

$$\eta \text{ e } \eta'$$

Se introduciamo la funzione, caratteristica di ciascun stato estremo:

$$\psi = U + P_0 C_0 - \eta$$

(7) Vengono così messi in rilievo i veri rapporti che corrono tra le equazioni di *Carnot* e di *Helmholtz*, come tra le numerose altre forme, in cui è possibile esprimere il secondo principio: forme tutte contenute nella (III), e che si ottengono variando le leggi colle quali si spostano gli estremi, nel modo più conveniente ai casi particolari studiati.

(8) Con la espressione « isoequilibrio » si intende lo speciale equilibrio esistente quando il sistema si trasforma in modo reversibile senza che varino i valori dei fattori di tensione.

dove η assume il valore corrispondente all'estremo considerato: η o η' rispettivamente, la (III) può mettersi sotto la forma:

$$(V) \qquad \Delta\psi = P \frac{d\Delta\psi}{dP} + \Delta(U-\eta)$$

Alla funzione ψ può darsi il nome di « potenziale energetico totale », il cui significato e la cui importanza appaiono sopratutto in fisico-chimica.

4. — Il principio fondamentale dell'energetica.

Combinando il secondo principio dell'energetica col primo — cioè colla legge di conservazione dell'energia —, si può enunciare un unico « principio fondamentale dell'energetica », il quale per ogni trasformazione infinitesima suona:

$$\sum_{i=o}^{i=n} P_i dC_i = O$$

dove la sommatoria va estesa a tutte le varie forme di energia in giuoco (il cui fattore di capacità varia di dC_i).

Per una trasformazione qualunque, se P_i e C_i, P'_i e C'_i sono fattori di tensione e di capacità delle varie forme di energia in giuoco, caratteristici rispettivamente dello stato iniziale e dello stato finale:

$$\sum_{i=o}^{i=n} (P_i dC_i - P_i' dC'_i) = O$$

Da questa equazione si possono far derivare tutte le formule date precedentemente. le quali appaiono così nel loro reale significato fisico, come semplici condizioni le quali esprimono come non sia in alcun modo possibile alterare la quantità complessiva di energia di un sistema isolato; nè cambiarne la forma, mediante un sistema ciclico, se non nella misura concessa dalla differenza dei valori disponibili di certe grandezze caratteristiche, che sono i cosidetti « fattori di tensione » [9].

[9] E questo, d'altronde, non è che la conseguenza logica del fatto, così naturale, di poter esprimere ogni variazione di energia sotto forma di prodotto di una grandezza per la variazione di un'altra, ambedue caratteristiche dello stato del sistema.

L'equazione dell'isoequilibrio poi, — e quindi molte formule importantissime, poste a base di tanti rami della fisica — vengono particolarmente chiarite, giacchè non sono che forme diverse del principio fondamentale suddetto, ottenute facendo $P_i = P'_i$, con elementari passaggi algebrici:

$$\Sigma P_i d(\Delta C_i) = \Sigma \Delta C_i dP_i = 0$$

6. — Casi particolari.

Onde mettere in evidenza la grande simmetria delle formule ottenute, riassumo nel seguente specchietto le espressioni relative ad un sistema, in cui vi siano da considerare solamente energia termica e di volume (di fattori cioè: temperatura T ed entropia S, pressione p e volume V rispettivamente). Q indica calore sviluppato; A il lavoro eseguito contro la pressione esterna lungo la trasformazione considerata; Q_c e A_c rispettivamente il calore complessivamente sviluppato e il lavoro totale del ciclo, compreso tra due trasformazioni a tensione costante e le due trasformazioni degli estremi corrispondenti, percorso nel senso voluto. (Evidentemente $Q_c = - A_c$).

Variazioni imposte agli estremi	Trasformazione isoterma	Trasformazione isobara
Adiabatiche	$\frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT}$	$Q = p \frac{dQ}{dp} + \Delta U$
Isocore	$A = T \frac{dA}{dT} + \Delta U$	$\frac{A}{p} = \frac{dA}{dp}$
Qualsiasi	$Q = T \frac{dQ_c}{dT}$	$A = p \frac{dA_c}{dp}$
Curve che ammettono in generale le funzioni potenziali Ω e Ω' rispetto al lavoro esterno; η e η' rispetto al calore sviluppato; e quindi i potenziali rispettivamente « isotermico » e « isobarico » « totali »: $\Psi = U + TS - \Omega$, $\psi = U + pV - \eta$	$\Delta\Psi = T \frac{d\Delta\Psi}{dT} + \Delta(U-\Omega)$	$\Delta\psi = p \frac{d\Delta\psi}{dp} + \Delta(U-\eta)$

Nelle trasformazioni reversibili la simmetria tra le varie forme di energia è quindi perfetta. Si ottengono tutte le formule relative alle

diverse trasformazioni le une dalle altre, circolando i fattori di tensione e di capacità delle varie energie. Per ogni forma di energia risulta così facile costruire una teoria particolareggiata, applicando semplicemente tale principio di circolazione agli enunciati ben noti della termodinamica.

7. — Fenomeni irreversibili.

La simmetria viene invece a mancare nelle trasformazioni irreversibili. Tale mancanza costituisce anzi la caratteristica dell' « irreversibilità ». E' noto come le energie possono distinguersi in « energie superiori » ed « energie inferiori » ; ed i fenomeni naturali hanno sempre la tendenza di convertire quelle in queste.

Mediante il secondo principio dell'energetica è possibile esprimere analiticamente tale proprietà, scrivendo che. date le convenzioni fatte sul segno delle varie energie, per un ciclo qualunque, l'

$$\int \frac{dW_i}{P_i} \geq 0$$

quando l'energia considerata è di forma inferiore — W_i —, mentre l'

$$\int \frac{dW_s}{P_s} \leq 0$$

quando l'energia considerata è di forma superiore — W_s —.

Tali ineguaglianze corrispondono al fenomeno fisico, per cui il lavoro eseguito è sempre minore di quello corrispondente alla reversibilità, mentre risultano in compenso maggiori il calore sviluppato e l'energia radiante emessa.

E' evidente l'importanza di tali equazioni nella teoria degli equilibrii.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico.

GIUA Michele e GUASTALLA Guido. — Azossibenzene e nitroderivati aromatici. - VII. Sui composti molecolari organici.

Recentemente J. Meisenheimer e Smolnikoff [1] hanno descritto alcuni composti di addizione che vari polinitroderivati aromatici, come il m-binitrobenzene, il trinitrobenzene simmetrico e l'α-trinitrotoluene. formano con l'azossibenzene. Questi stessi autori hanno notato che il trinitrofenetolo simmetrico non forma invece alcun composto di addizione con l'azossibenzene.

In relazione con ricerche precedenti di uno di noi, interessava conoscere il comportamento dell'azossibenzene con i due isomeri dell' α-trinitrotoluene, l'1.2.3.4- e l'1.3.4.6-trinitrotoluene. La presenza in questi due nitroderivati di un gruppo nitrico labile poteva far prevedere una attività chimica verso l'azossibenzene maggiore di quella dell'isomero α. Dallo studio dei sistemi binari, da noi fatto e che indichiamo in questa nota, risulta invece che questi due trinitrotolueni non si combinano chimicamente con l'azossibenzene: in modo simile si comportano il 2.4-dinitrotoluene e l'1-bromo-2.4-dinitrobenzene. Perchè abbia luogo una combinazione chimica fra azossibenzene e nitrocomposto sembrerebbe dunque necessaria la presenza dei gruppi nitrici (preferibilmente 3) in determinate posizioni e precisamente nella posizione simmetrica. Ma il caso del trinitrofenetolo simmetrico, ora ricordato, limita il valore di questa regolarità, la quale forse potrà essere chiarita quando lo studio sia esteso ai derivati di sostituzione dell'azossibenzene e ad altri polinitroderivati aromatici.

Il composto di addizione dell'azossibenzene con l'α-trinitrotoluene, descritto da Meisenheimer e Smolnikoff, risulterebbe formato da 2 molecole di trinitrotoluene e 1 molecola di azossibenzene. Abbiamo cercato di confermare la composizione di tale composto studiando, col metodo crioscopico, il sistema binario α-trinitrotoluene-azossibenzene.

Da nostro studio risulta che questi due componenti formano un composto di addizione risultante da 3 molecole di trinitrotoluene + 2 molecole di azossibenzene; questo composto fonde a circa 64°. Dalla curva di equilibrio, indicata nella fig. 1, risulta l'esistenza di due massimi, che naturalmente dovrebbero competere a due composti; il

(1) Ber. 53, 362. 368 (1920).

secondo massimo, alla temperatura di 56° e alla concentrazione del 44 % di trinitrotoluene, corrisponderebbe appunto a uu composto di 2 molecole di trinitrotoluene e 3 molecole di azossibenzene. Tuttavia non crediamo di poter concludere sulla reale formazione di questo secondo composto, mentre è più probabile che questo diagramma presenti le stesse anomalie di quello del sistema antimonio-alluminio, discusso in modo geniale da G. Tammann (²). Si sarebbe quindi in presenza di un massimo abnorme, dovuto alla lentezza con cui cristallizza il primo composto. Nella nostra figura abbiamo riunito i due massimi con una linea continua, ciò che riproduce con approssimazione la curva di equilibrio del sistema, qualora il composto *3 α-trinitrotoluene + 2 azossibenzene* si formi con tale velocità da non influire sulla formazione di un secondo massimo. In favore della nostra interpretazione sta anche il fatto che la miscela corrispondente al minimo situato fra i due massimi non presenta nella cristallizzazione un massimo di fermata, come dovrebbe aversi nel caso che essa fosse una miscela eutettica.

PARTE SPERIMENTALE.

I prodotti impiegati per le esperienze furono rigorosamente purificati.

L'azossibenzene proveniva dalla Ditta Kahlbaum e fu purificato con una ulteriore cristallizzazione dall'alcool. Fondeva a 36°. L'α-trinitrotoluene fu ottenuto per nitrazione del binitrotoluene 2.4 puro e fondeva a 80°,6. Il β- e il γ-trinitrotoluene furono ottenuti per nitrazione del m.nitrotoluene, secondo le indicazioni date da uno di noi in una nota precedente (³). Oltre al punto di fusione corrispondente ai prodotti puri, le due sostanze davano nettamente la reazione colorimetrica di Will (⁴), ciò che è sufficiente ad indicare un notevole grado di purezza perchè bastano traccie di nitrocomposti estranei per dare una reazione spuria con entrambi i nitroderivati del toluene. L'1.2.4-dinitrotoluene fu preparato per nitrazione del p.mononitrotoluene, e l'1.2.4-bromodinitro benzene per nitrazione diretta del bromobenzene. Questi ultimi due composti furono cristallizzati due volte dall'alcool etilico.

(²) Z. anorg. Chem., **48**, 53 (1906). (³) Questa Gazzetta, **45**, I, 347 (1915).
(⁴) Ber., **47**, 712 (1914).

I. - Sistema azossibenzene-α-trinitrotoluene.

Fig. 1.

Quantità di azossibenzene	Quantità di trinitrotol.	°/o in peso di azossibenzene	°/o in peso di trinitrotol.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
8,2226	0	100	0	36°,0	—
»	0,4263	95,07	4,93	32°,5	—
»	0,9094	90,04	9,96	29°,5	26°,7
»	1,4740	84,80	15,20	26°,9	26°,7
»	2,1804	79,04	20,96	31°,0	26°,8
»	3,9204	67,71	32,29	43°,6	—
0	7,3260	0	100	80°,6	—
0,5744	»	7,27	92,73	74°,0	—
1,6180	»	18,09	81,91	64°,4	53°,7
2,3340	»	24,16	75,84	59°,0	—
2,8303	»	27,87	72,13	53°,8	53°,7
3,7860	»	34,03	65,97	61°,5	—
4,8546	»	39,85	60,15	62°,4	—
5,8840	»	44,54	55,46	59°,2	—
6,9000	»	48,50	51,50	52°,0	—
9,0458	»	55,25	44,75	55°,6	—
10,7896	»	59,56	40,44	52°,2	—

FIG. 1.

II. - Sistema azossibenzene-β-trinitrotoluene.

Fig. 2. I.

Quantità di azossibenzene	Quantità di trinitrotol.	% in peso di azossibenzene	% in peso di trinitrotol.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
8,7040	0	100	0	36°,0	—
»	0,8092	91,49	8,51	30°,6	—
»	1,6810	83,81	16.19	27°,0	24°,9
»	2,9010	75,00	25,00	25°,0	—
»	4.0866	68,05	31,95	31°,0	25°,0
»	5,2860	62,22	37,78	36°,5	24°,9
0	7.4708	0	100	111°.0	—
1.3713	»	15.51	84,49	94°.8	—
2,1360	»	22.23	77.77	90°.3	—
3,4176	»	31.39	68.61	81°.3	—
4.5127	»	37,66	62,34	73°,2	—
5,5482	»	42.62	57,38	66°,2	—
7.4449	»	49.91	50.09	54°.0	—
9,5815	»	56.19	43.81	47°,8	—

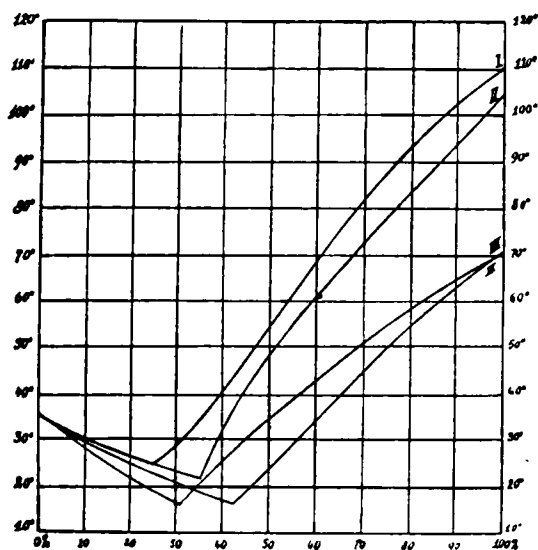



Fig. 2.

III. - Sistema azossibenzene-γ-trinitrotoluene.

Fig. 2, II.

Quantità di azossibenzene	Quantità di trinitrotol.	% in peso di azossibenzene	% in peso di trinitrotol.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,2425	0	100	0	36°,0	—
»	0,4601	94,03	5.97	32°,8	—
»	1,1573	86,22	13,78	29°,0	—
»	2,0137	78.25	21.75	26°,0	22°,0
«	3,9280	64,83	35,17	22°,0	—
»	5,3849	57,36	42,64	36°.0	22°.1
»	6.7022	51,94	48,06	46°,6	—
»	9,5063	43,24	56.76	57°.2	—
0	7,7122	0	100	104°.0	—
0,5795	»	6,99	93,01	96°,0	—
1,3054	»	14,48	85,52	87°,4	—
2,3198	»	23,12	76.88	80°,5	—
3,2528	»	29,66	70,34	73°,0	—
4.5814	»	37,27	62.73	62°,8	—

IV. - Sistema azossibenzene-dinitrotoluene 1.2.4.

Fig. 2, III.

Quantità di azossibenzene	Quantità di dinitrotol.	% in peso di azossibenzene	% in peso di dinitrotol.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,0942	0	100	0	36°.0	—
»	0.9902	87.75	12.25	28°,2	—
»	1,9490	78.45	21.55	21°.2	—
»	3,2278	68,73	31.27	16°,0	—
»	5.4628	56,50	43,50	27°,0	15°.9
0	7,0510	0	100	70°.5	—
0.5888	»	7.71	92,29	64°.2	—
1,3060	»	15,63	84.37	61°.0	—
2.2480	»	24,17	75,83	53°.5	—
3,1068	»	30.59	69.41	50°.0	—
4,4997	»	38.96	61,04	44°.3	—
7.2340	»	50,64	49,36	33°,7	—

V. - Sistema azossibenzene-bromodinitrobenzeoe 1.2.4.

Fig. 2, IV.

Quantità di azossibenzene	Quantità di bromodinitr.	°/₀ in peso di azossibenzene	°/₀ in peso di bromodinitr.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7.5660	0	100	0	36°.0	—
»	0.6063	92,58	7.42	32°,2	—
»	1,0300	87.51	12,49	28°.2	—
»	1.7120	81,55	18.45	26°.7	—
»	4,2525	64.02	35,98	17°.7	15°,8
0	7.8100	0	100	70°,5	-
0.6137	»	7,29	92,71	64°.0	—
1.4480	»	15,64	84,36	57°.3	—
2,3130	»	22,85	77.15	50°.2	—
3,2250	»	29,27	70,73	45°.1	-
4 4954	»	36,53	63.47	39°.0	—
6.2154	»	44.32	55.68	31° 0	16°,0
8,3690	»	51.73	48,27	22°.0	16°,0

I. — Nel sistema α-trinitrotoluene azossibenzene, come si è detto in precedenza, si forma un composto di addizione di 3 molecole di nitrocomposto e 2 di azossibenzene; esso fonde a circa 61°. La curva di equilibrio è caratterizzata dal fatto di presentare due massimi, di cui uno però è dovuto ad una reazione anomala, a causa della lentezza con la quale il detto composto si forma. L'eutettico fra il composto e l'azossibenzene solidifica a 26°,7; quello fra il composto e l'α trinitrotoluene solidifica a 53°,7.

II. — Nel sistema β-trinitrotoluene-azossibenzene si ha la formazione di un semplice eutettico che solidifica a 25°, alla concentrazione di circa il 25 °/₀ di β-trinitrotoluene.

III. — Nel sistema γ-trinitrotoluene-azossibenzene, alla concentrazione di circa il 35 °/₀ di γ trinitrotoluene, comparisce un eutettico che solidifica a 22°.

IV. — Nel sistema 1.2.4 dinitrotoluene azossibenzene, alla concentrazione del 31.3 °/₀, comparisce un eutettico che solidifica a circa 16°.

V. — Anche nel sistema 1.2.4-bromodinitrobenzene-azossibenzene, alla concentrazione di circa il 42 % di alogenonitrocomposto, si forma un semplice eutettico che solidifica a 16°.

Le miscelle fuse dell'azossibenzene con l'α-, il β-, il γ-trinitrotoluene e l'1.2.4-dinitrotoluene assumono una colorazione giallo-rossastra; quale dell'azossibenzene con l'1.2.4-bromodinitrobenzene sono colorate in giallo verdastro.

Nello studio di questi cinque sistemi si è sempre riscontrata una notevole soprafiusione.

Torino. — Laboratorio di chimica organica del R. Politecnico. Maggio 1925.

GIUA Michele e REGGIANI Giulio. — Azocomposti e nitroderivati aromatici. - VIII. Sui composti molecolari organici.

Nella nota precedente (¹) si è studiato il comportamento dell'azossibenzene con alcuni nitroderivati aromatici, fra cui i tre trinitrotolueni α-, β- e γ-. In questa nota estendiamo le indagini al comportamento di vari nitroderivati aromatici con l'azobenzene, p-aminoazobenzene e dimetil-p-aminoazobenzene. K. A. Hofmann e H. Kirmreuther (²) hanno già descritto un composto di addizione di due molecole di trinitrobenzene simmetrico e una molecola di azobenzene. J. Meisenheimer (³) afferma, in uno studio recente, che l'azobenzene non si combina con l'α-trinitrotoluene, il 2.4.6-trinitrofenetolo, il m-dinitrobenzene e il 2.4-dinitrotoluene.

Dalle curve di equilibrio dei sistemi binari che riportiamo più oltre, risulta che l'α-trinitrotoluene forma con l'azobenzene un composto di addizione analogo a quello trovato da Hofmann e Kirmreuther per il trinitrobenzene simmetrico, cioè di due molecole di nitrocomposto e una molecola di azobenzene. Nei sistemi binari fra l'azobenzene e il p-mononitrotoluene, il 2.4-dinitrotoluene e il m-dinitrobenzene si nota

(¹) Questa Gazzetta, 55, 646 (1925). (²) Ber., 43, 1764 (1910). (³) Ber., 53, 962 (1920).

invece la presenza di un solo eutettico. Nel p-aminoazobenzene le proprietà basiche del gruppo azoico vengono esaltate alla presenza del gruppo aminico; esso, come risulta da ricerche precedenti di uno di noi ([1]), forma prodotti di sostituzione coi polinitrocomposti contenenti un gruppo nitrico labile (come il β- e il γ-trinitrotoluene) e forma pure un composto di addizione equimolecolare con l'α-trinitrotoluene. Un composto analogo dà col m-dinitrobenzene. Ci è stato sperimentalmente impossibile completare lo studio del sistema binario p-aminoazobenzene 2.4-dinitrotoluene perchè le miscele contenenti più del 10 % di p-aminoazobenzene diventano vischiose e quindi riesce impossibile seguire l'andamento della curva di raffreddamento per le dette miscele. Col p-mononitrotoluene e col p-cloronitrobenzene il p-aminoazobenzene non si combina chimicamente.

Il dimetilaminoazobenzene forma con l'α-trinitrotoluene un composto equimolecolare di addizione, mentre non si combina col p-mononitrotoluene, col 2.4-dinitrotoluene e col m-dinitrobenzene.

Le miscele fuse dei nitrocomposti aromatici con gli azoderivati sono colorate intensamente in rosso-oscuro.

I dati ottenuti sulla capacità degli azocomposti accennati di combinarsi coi nitrocomposti aromatici, sono riassunti nella tabella seguente:

Componenti	α-trinitro-toluene	2.4-dinitro-toluene	p-mononi-trotoluene	m-dinitro-benzene	p-cloronitro-benzene
azobenzene	c (2:1)	0	0	0	—
p-aminoazobenzene . .	c (1:1)	?	0	c (1:1)	0
dimetil-p-aminoazobenzene	c (2:1)	0	0	0	—

([1]) Questa Gazzetta, 51, I, 322 (1921).

PARTE SPERIMENTALE.

I. - Sistema azobenzene — α-trinitrotoluene.

Fig. 1, 1.

Quantità di trinitrotoluene in gr	Quantità di azobenzene in gr.	% in peso di trinitrotoluene	% in peso di azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
8,3840	0	100	0	80°.6	—
»	0,4157	95,28	4.72	77°,0	—
»	0.8624	90,67	9,33	74°,5	—
»	2,1089	79,89	20,10	67°,0	64°,2
»	2.4636	77,29	22,71	65°.0	—
»	3,0751	73,16	26,84	64°.8	64°,2
»	3.8977	68,26	31,74	64°,9	64°,2
»	4.7417	63,88	36,12	64°,6	—
»	5,7671	59.25	40,75	63°,5	—
7,9374	6,8111	53.82	46,18	61°,8	—
»	8,1498	49,34	50,66	60°,3	53°,0
»	8,9484	47,08	52.92	59°,2	53°.2
0	7,3070	0	100	66°.5	—
1,6627	»	18,54	81,46	59°,0	—
2,5666	»	26,00	74,00	56°,0	52°,8
3,4173	»	31,86	68,14	53°,1	52°,8
4,8920	»	37,54	62.46	53°.7	53°,1
5,2961	»	42.02	59,98	56°,3	53°,1

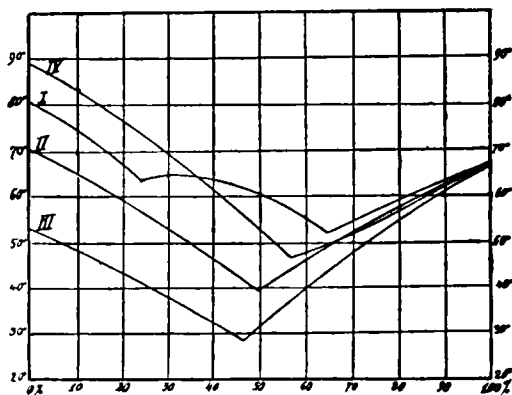



Fig. 1.

II. - Sistema azobenzene — 2.4-dinitrotoluene.

Fig. 1, II.

Quantità di dinitrotoluene in gr.	Quantità di azobenzene in gr.	% in peso di dinitrotoluene	% in peso di azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,7375	0	100	0	70°.5	—
»	0,7827	90,81	9.19	65°,1	—
»	1,8931	80,34	19.66	59°,1	—
»	2,5574	75,16	24 84	56°,2	—
»	4,0250	65.79	34,21	50°,4	—
»	6,2385	55,36	44,64	43°.0	40°,5
»	7,7872	49,84	50,16	40°,4	39°,8
0	7,2556	0	100	66°,5	—
1,1015	»	13,18	86.82	60°.0	—
2.3177	»	24,21	75.79	54°,5	—
3,3970	»	31,89	68.11	48°.7	—
5,3233	»	42.32	57,68	41°.9	39°,3
7.5059	»	50,85	49.15	39°.6	39°.6

III. - Sistema azobenzene — p-mononitrotoluene.

Fig. 1, III.

Quantità di mononitrotoluene in gr.	Quantità di azobenzene in gr.	% in peso di azobenzene	% in peso di nitrotoluene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
8,2850	0	0	100	53°.0	—
»	0,8483	9,29	90.71	48°.4	—
»	1,4932	15,27	84 73	45°,5	—
»	2.4828	23,06	76,94	41°,7	—
»	3,4226	29,23	70,77	38°.1	—
»	4.5771	35,59	64.41	34°,4	—
»	6.6980	44,70	55.30	28°.8	28°,6
»	8,1104	49,47	50,53	31°.0	28°.8
0	9,1406	100	0	66°,5	—
0.9571	»	90.52	9,48	60°.4	—
2,0507	»	81.68	18.32	55°.6	—
3,8587	»	70,31	29,69	47°.3	—
5,5165	»	62 37	37,63	41°.4	—
7,0105	»	56.59	43.41	36°,7	—
8,4782	»	51.92	48.08	33°,6	—
10,0033	»	47,75	52,25	28°.8	28°,6

IV. - Sistema azobenzeoe — m-dinitrobenzene.

Fig. 1, IV.

Quantità di dinitrobenzene in gr.	Quantità di azobenzene in gr.	°/₀ in peso di dinitrobenzene	°/₀ in peso di azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
6,9408	0	100	0	89°,0	—
»	0,6655	91,25	8,75	83°,4	—
»	1,4446	82,77	17,23	78°,0	—
»	2.9651	70.07	29,93	69°,7	—
»	4,3807	61.31	38,69	62°,4	—
»	6.0025	53,62	46.38	56°.4	46°,7
»	7,3629	48,52	51,48	51°,6	46°,6
0	7,2290	0	100	66°.5	—
0,5169	»	6.67	93,33	63°,8	—
1,2419	»	14.65	85,35	60°.0	—
2,2512	»	23.75	76.25	55°,4	—
3,1825	»	30,56	69,44	51°.7	46°,4
3,5563	»	32.97	67,03	50°.2	46°,4
4,6085	»	38,93	61.07	47°,2	46°.6
5.6369	»	43,82	56,18	46°.7	46°,5
7,2577	»	50,10	49,90	53°,6	46°,7

V. - Sistema p-aminoazobenzene — p-nitrotoluene.

Fig. 2, I.

Quantità di nitrotoluene in gr.	Quantità di p-amiuoazobenzene in gr.	°/₀ in peso di nitrotoluene	°/₀ in peso di aminoazobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,2051	0	100	0	53°.0	—
»	0,5328	93,12	6.88	49°,1	—
»	1,9263	78,91	21,09	40°,2	—
»	2,6761	72.92	27.08	35°.8	34°,4
»	4,0710	63,90	36.10	36°.2	34°,4
»	6,0034	54,55	45,45	50°.7	34°,4
0	7,0501	0	100	122°,3	—
0,5649	»	7.42	92,58	115°,2	—
1.9197	»	21.40	78,60	99°,3	—
3,0767	»	30 38	69,62	87°.8	—
4.5856	»	39.41	60 59	75°.5	—
5,7685	»	45 00	55 00	67°,7	—
8,2034	»	53.78	46,22	51°,0	33°,6
10 5167	»	59,86	40.14	43°,0	34°,0

VI. - Sistema p-aminoazobenzene — m-dinitrobenzene.

Fig. 2, II.

Quantità di dinitrobenzene in gr.	Quantità di aminoazobenzene in gr.	°/₀ in peso di dinitrobenzene	°/₀ in peso di aminoazo-benzene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
7,1270	0	100	0	88°,9	—
»	0,5606	92,71	7,29	85°,0	—
»	1,0771	86,87	13,13	81°,0	—
»	1,7189	80,57	19,43	77°,0	—
»	2,3273	75,38	24,62	73°,1	73°,1
»	3,1529	69,33	30,67	77°,5	73°,3
»	3,7135	65,74	34,26	79°,9	—
»	4,8024	59,75	40,25	83°,0	—
»	6,6823	51,61	48,39	86°,0	—
»	8,1517	46,65	53,35	86°,3	83°,8
0	7,0056	0	100	122°,3	—
0,4461	»	5,98	94,02	117°,4	—
0,9862	»	12,34	87,66	111°,6	—
2,0148	»	22,33	77,67	101°,6	—
3,1091	»	30,74	69,26	92°,0	83°,2
5,0010	»	41,65	58,35	86°,0	83°,4
7,6754	»	52,28	47,72	85°,4	—

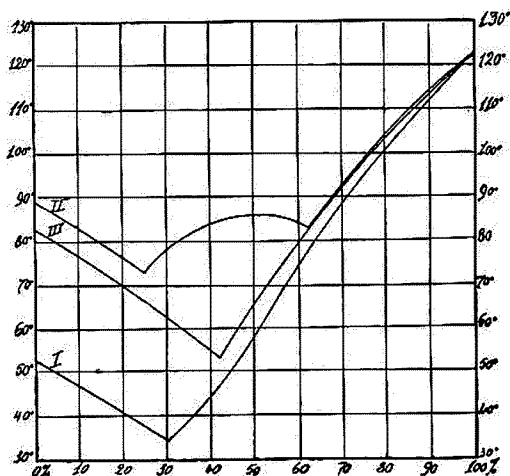



Fig 2

VII. - Sistema p-aminoazobenzolo — p-nitroclorobenzene.

Fig. 2, III.

Quantità di cloronitrobenzene in gr.	Quantità di aminoazobenzene in gr.	% in peso di cloronitrobenzene	% in peso di aminoazobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,6223	0	100	0	82°,8	—
»	0,5390	93,88	6,62	79°,3	—
»	1,0366	88,03	11,97	76°,0	—
»	2,1083	78,33	21 67	69°.4	—
»	3,6099	67,86	32.14	61°,2	53°,8
»	5,4064	58,50	41.50	53°,8	53°,8
»	6,7242	53,13	46.87	55°,3	53°.8
0	7,1254	0	100	122°,3	—
0,8631	»	10,80	89 20	111°,8	—
1.7744	»	19,94	80,06	105°,0	—
2,8278	»	28,41	71,59	93°,2	—
4.5434	»	38,94	61.06	80°,4	—
6.6844	»	48,40	51,60	66°,0	53°,8

VIII. - Sistema dimetil-p-aminoazobenzene — α-trinitrotoluene.

Fig. 3, I.

Quantità di trinitrotoluene in gr.	Quantità di dimetilaminoazobenzene in gr.	% in peso di trinitrotoluene	% in peso di dimetilaminoazobenzene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
6.9536	0	100	0	80°.6	—
»	0,3473	95.24	4,76	78°.4	—
»	0,7143	90.68	9,32	75°,0	73°,0
»	1,2480	84.78	15,22	73°.2	73°,0
»	1.9921	77,73	22,27	78°,9	—
»	2,5921	72,85	27,15	81°,0	—
»	2,8117	71,21	28,79	81°.5	—
»	3,2960	67,84	32,16	82°,1	—
»	4,2803	61,90	38,10	81°.4	—
»	5.2222	57.11	42,80	80°.4	—
»	6,1264	53,16	46,84	78°,5	77°.2
0	7,0494	0	100	115°,0	—
1,0294	»	12.74	87.26	106°,8	—
1,5222	»	17,76	82,24	103°,6	—
2,2865	»	24,49	75,51	98°,8	—
2,5984	»	26,93	73,07	96°,8	—
3.6212	»	33.94	66,06	92°.2	—
4,6850	»	39.93	60,07	85°,3	—
5,5703	»	44,14	55,86	79°,6	—
6.2462	»	46.98	53,02	78°.2	77°.4
6,9221	»	49,54	50,46	77°,2	77°.2

IX. - Sistema dimetil-p-aminoazobenzene — 2,4-dinitrotoluene.

Fig. 3, II.

Quantità di dinitrotoluene in gr.	Quanittà di dimetilamino-asobenz. in gr.	°/₀ in peso di dinitrotoluene	°/₀ in peso di dimetilamino-azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
6,9921	0	100	0	70°,5	—
»	0,3947	94,66	5,34	67°,2	—
»	1,1935	85,42	14,58	62°,8	—
»	1,6140	81,25	18,75	61°,0	—
»	2,3451	74,88	25,12	57°,2	—
»	3,0328	69,75	30,25	54°,7	52°,7
»	3,5651	66,23	33,77	52°,7	—
»	4,1929	62,51	37,49	53°,2	—
»	4,8717	58,94	41,06	57°,4	—
»	6 9617	50,11	49,89	69°,2	—
0	7,0205	0	100	115°,0	—
0,3217	»	4,38	95,62	111°,2	—
1,0349	»	12,85	87,15	104°,6	—
1,9507	»	21,74	78,26	97°,8	—
3,2387	»	31,57	68,43	89°,0	—
4,8421	»	40,82	59,18	79°,4	—
6.6808	»	48,76	51,24	70°,0	—
8,3859	»	54,43	45,57	63°,1	52°,7

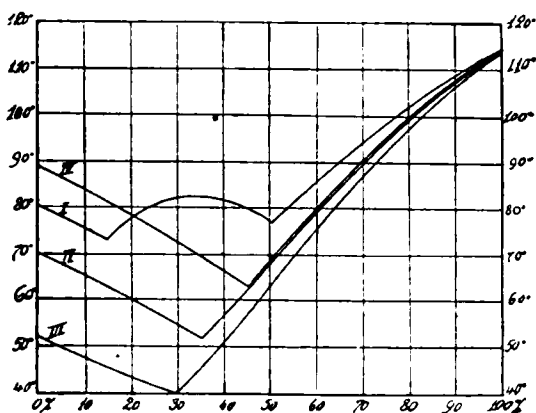



Fig. 3.

X. – Sistema dimetil-p-aminoazobenzene — p-nitrotoluene.

Fig. 3, III.

Quantità di nitrotoluene in gr.	Quantità di dimetilamino-azobenz. in gr.	°/o in peso di nitrotoluene	°/o in peso di dimetilamino-azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
7,1276	0	100	0	53°,0	—
»	1,2356	85·23	14,77	45°,8	—
»	2,0942	77,29	22,71	42°,6	—
»	2,7679	72,03	27,97	41°,1	40°,8
»	3,5039	67,04	32 96	42°,2	40°,8
»	4,3065	62,34	37,66	46°,6	40°,7
»	5,2325	57,67	42.33	53°,4	40°,7
»	6,42[illegible]5	52,59	47,41	60°,3	—
»	6,9067	50,79	49,21	62°,8	—
0	8,0330	0	100	115°,0	—
0,9906	»	10,97	89,03	104°,8	—
1.9010	»	19,13	80,87	97°,0	—
3,0244	»	27,35	72,65	88°,6	—
4,1332	»	33,97	66,03	82°,8	—
5,4309	»	40,34	59,66	75°,6	—
7,1057	»	46,94	53,06	68°,1	—
8,9626	»	52,73	47,27	61°,5	41°,0

XI. – Sistema dimetil-p-aminoazobenzene — m-dinilrobenzene.

Fig. 3, IV.

Quantità di dinitrobenzene in gr.	Quantità di dimetilamino. azobenz. in gr.	°/o in peso di dinitrotoluene	°/o in peso di dimetilamino-azobenzene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
6,9614	0	100	0	88°,9	—
»	0,4695	93 68	6,32	86°,2	—
»	0,9729	87,74	12,26	83°,2	—
»	1,8606	78.91	21,09	78°,2	—
»	2 3978	74,38	25,62	75°,0	—
»	3.7246	65,15	34,85	70°,0	63°,1
»	5,7655	54,70	45,30	63°,0	63°,0
0	6,8046	0	100	115°,0	—
1,1229	»	14,17	85,83	103°,2	—
1,9338	»	22,13	77,87	96°,8	—
2,7202	»	28,56	71,44	91°,1	—
3,6747	»	35,07	64,93	85°,0	—
4,5092	»	39,95	60,15	79°,6	—
5.8338	»	46,16	53.84	72°,5	63°,0
7,1391	»	51,20	48,80	66°,8	63°,0

I. L'azobenzene forma con l'α-trinitrotoluene un composto molecolare di addizione di due molecole di trinitroderivato e una molecola di azobenzene. Detto composto fonde a circa 65°.

II. Nel sistema azobenzene—2.4-dinitrotoluene, alla concentrazione del 49,15 % di azobenzene comparisce un solo eutettico che solidifica a 39°,6.

III. Nel sistema azobenzene—p-mononitrotoluene alla concentrazione di circa il 46 % di azobenzene comparisce un solo eutettico che solidifica a 28°,6.

IV. Nel sistema azobenzene—m-dinitrobenzene alla concentrazione del 56,21 % di azobenzene, comparisce soltanto un eutettico che solidifica a 46°,5.

V. Nel sistema p aminoazobenzene—p-nitrotoluene alla concentrazione di circa il 30 % di p-aminoazobenzene, comparisce soltanto un eutettico che solidifica a 34°,4.

VI. Il p-aminoazobenzene si combina col m-dinitrobenzene formando un composto di addizione equimolecolare che fonde a circa 86°; per tale composto si calcola il 46,03 % di dinitrobenzene e il 53,97 % di p-aminoazobenzene.

VII. Nel sistema p-aminoazobenzene—p-nitroclorobenzene, alla concentrazione del 41,5 % di p-aminoazobenzene, comparisce un solo eutettico che solidifica a 53°,8.

VIII. Il dimetil-p-aminoazobenzene forma con l'α-trinitrotoluene un composto molecolare di addizione della composizione di due molecole di nitrocomposto e una dell'azoderivato. Detto composto fonde a 82°. L'eutettico fra il composto e l'α-trinitrotoluene solidifica a 73°; quello fra il composto e il dimetil p-aminoazobenzene solidifica a 77°,2.

IX. Nel sistema dimetil-p-aminoazobenzene—2.4-dinitrotoluene, alla concentrazione di circa il 34 % di dimetil-p-aminoazobenzene, comparisce un solo eutettico che solidifica a 52°,7.

X. Nel sistema dimetil-p-aminoazobenzenep-nitrotoluene, alla concentrazione del 30 % di dimetil-p-aminoazobenzene, comparisce soltanto un eutettico che solidifica a 40°,8.

XI. Nel sistema dimetil p–aminoazobenzene-m-dinitrobenzene, alla concentrazione del 45,3 % di dimetil-p-aminoazobenzene, comparisce soltanto un eutettico che solidifica a 63°.

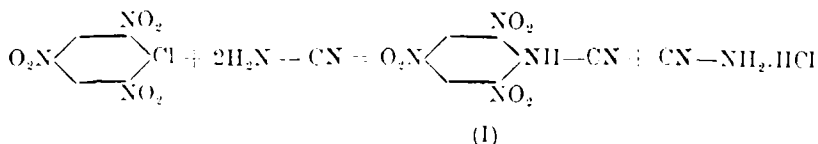
Torino. — Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico. Maggio 1925.

GIUA Michele. — Azione della cianamide sul cloruro di picrile.

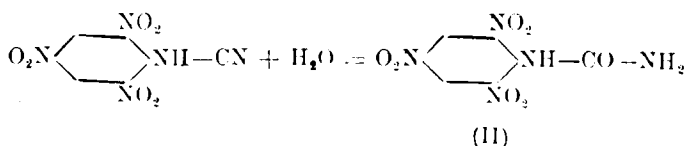
In una nota in corso di pubblicazione [1] ho studiato l'azione della cianamide sull'1,2,4-clorodinitrobenzene, β- e γ-trinitrotoluene. Nel contempo avevo investigato sull'azione della cianamide sul cloruro di picrile, ma a causa di una reazione interessante notata, mi riservavo di approfondire meglio l'argomento, tanto che dal lavoro anzidetto fu stralciata la parte che forma oggetto di questo breve lavoro. Ma una nota di Kniphorst, pubblicata nell'ultimo fascicolo dei *Rec. trav. chim.* [2], nella quale si descrive la 2,4,6-trinitrofenilurea, per quanto ottenuta in modo diverso da quello che qui descrivo, mi spinge a rendere noti i risultati da me ottenuti. Spero però di ritornare in seguito sull'argomento.

Come ho indicato nella nota precedente, la cianamide reagisce con gli alogenonitrocomposti contenenti l'atomo alogenico labile (e identico comportamento presenta coi polinitrocomposti contenenti un gruppo nitrico labile) dando origine alle nitroarilcianamidi, modo questo di formazione di un gruppo interessante e poco noto di sostanze, non privo di interesse. Una reazione analoga si ha col cloruro di picrile e cianamide; essa avviene secondo lo schema seguente:

$$(NO_2)_3C_6H_2Cl + 2H_2N-CN = (NO_2)_3C_6H_2NH-CN + CN-NH_2.HCl$$

(I)

Nella reazione prende quindi origine la 2,4,6-trinitrofenilcianamide o picrilcianamide, non ancora nota; questa sostanza è però così instabile che in soluzione si trasforma, per addizione di acqua, nella 2,4,6-trinitrofenilurea:

$$(NO_2)_3C_6H_2NH-CN + H_2O = (NO_2)_3C_6H_2NH-CO-NH_2$$

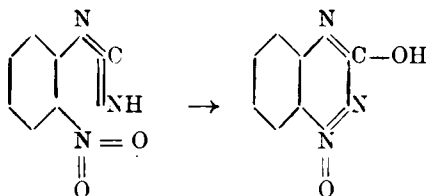
(II)

[1] J. prakt. chem. (1925). [2] 44, 701 (1925).

ed in un'altra sostanza gialla, che fonde a 254-255° con decomposizione, la cui purificazione ha richiesto ricerche lunghe e pazienti.

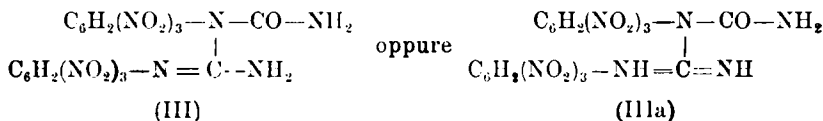
Dato il comportamento delle nitroarilcianamidi, come trovasi descritto nella letteratura chimica, si poteva pensare che detta sostanza fosse un polimero della stessa picrilcianamide. Infatti, secondo Pierron [3], al quale si debbono ricerche interessanti sulle nitroarilcianamidi, queste sostanze si polimerizzano facilmente, passando allo stato di isomelamine.

I dati analitici ottenuti col prodotto fusibile a 254-255° si differenziano però da quelli che si calcolano per la picrilcianamide e quindi per la tripicrilisomelamina.

Per la stessa ragione è pure da escludere che la picrilcianamide subisca una trasposizione molecolare, che dia origine all'ossido della dinitro-α-fentriazina; gli ossidi dell'α-fentriazina si formano, è vero, per disidratazione delle o nitroariluree, secondo la reazione di Arudt [4], e quindi non da è escludere che si possano ottenere, in determinate condizioni, anche per trasposizione molecolare delle o-nitroarilcianamidi:

N ... C, NH, N = O, O → N ... C—OH, N, N, O

I dati analitici della sostanza fusibile a 254-255° corrispondono invece a quelli della dipicrilguanilurea o dipicrildiciandiamidina:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_3-N-CO-NH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_2(NO_2)_3-N=C-NH_2 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} C_6H_2(NO_2)_3-N-CO-NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_2(NO_2)_3-NH=C=NH \end{array}$$

(III) (IIIa)

la quale prenderebbe origine per addizione della picrilcianamide alla picrilurea, come la cianamidina si forma per addizione della cianamide all'urea.

[3] Bull. soc. chim. [3], 33, 69 (1925); Ann. Chim. [8]. 15, 145 (1908). [4] Ber., 46, 3522 (1913); 50, 1248 (1917).

La sostanza fusibile a 254-255° si ottiene in maggior quantità della picrilurea, disciogliendo il prodotto della reazione fra cianamide e cloruro di picrile in acido acetico conc. e lasciando a sè per qualche giorno la soluzione; per aggiunta di acqua si separa poi una sostanza gialla, che ha punti di fusione variabili, a seconda della sua purezza.

La picrilurea si ottiene invece allo stato puro riscaldando il prodotto greggio della reazione fra la cianamide ed il cloruro di picrile con alcool e acido cloridrico conc., come indico nella parte sperimentale. Il prodotto greggio della reazione fra la cianamide ed il cloruro di picrile dà con acido nitrico fumante la caratteristica reazione colorimetrica osservata nella nota precedente per le nitroarilcianamidi, mentre la picrilurea e il prodotto fusibile a 254-255° non dànno nessuna reazione colorimetrica con l'acido nitrico.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione della cianamide sul cloruro di picrile.

Trattando una soluzione alcoolica di cloruro di picrile con un eccesso di soluzione acquosa al 12 % di cianamide e riscaldando lievemente a b. m. il liquido si colora intensamente in rosso. Dopo raffreddamento si acidifica con acido cloridrico diluito e si filtra rapidamente l'abbondante prodotto solido, giallastro, separatosi, il quale si rammollisce verso 175° e a 185° non è completamente fuso. Il prodotto della reazione, da poco preparato, si scioglie nell'acido nitrico fumante con una bella colorazione rosso-vinosa, che lentamente vira al giallo. Questo prodotto è completamente solubile in acetone ed etere acetico, parzialmente in alcool, etere, cloroformio e benzene. La parte insolubile in detti solventi è costituita dalla sostanza gialla indicata, la quale però non è pura e fonde intorno a 215-230°.

Varie determinazioni di azoto su prodotti diversi ricristallizzati e in apparenza puri, ma fusibili con decomposizione a 215°, 221°, 223° e 230° hanno dato rispettivamente i seguenti risultati: N %, 26,42, 26,49, 26,57, 26,66.

Questi valori sono intermedi fra quelli che si calcolano per la picrilcianamide (N % = 27,66) e la picrilurea (N % = 25,83).

Dopo successive cristallizzazioni da miscugli di etere acetico e ligroina, come pure di acido acetico conc. e alcool, si ottiene la sostanza gialla che fonde a 254-255° con decomposizione.

	trov. %:	C 32,28; 32,01;	H 1,81; 1,92;	N 26,94; 27,12.
per $C_{14}H_8O_{13}N_{10}$	calc. :	32,06	1,52;	26,72.

La sostanza è molto solubile in etere acetico e acetone, alquanto in acido acetico, pochissimo negli altri solventi organici più comuni; si scioglie, anche a freddo, nell'acido nitrico fumante. Con gli alcali dà una intensa colorazione rosso-oscura; non si combina nè con l'acido picrico, nè col cloruro platinico.

I dati analitici su riportati corrispondono a quelli di un composto rappresentato dalle formole III e IIIa.

2,4,6-trinitrofenilurea o picrilurea. (Form. II).

Questa sostanza si ottiene con buon rendimento facendo bollire per circa un'ora con alcool etilico e acido cloridrico conc. il prodotto greggio della reazione fra cloruro di picrile e cianamide. Dal liquido giallo-chiaro, filtrato, si separa una sostanza, che cristallizza dall'alcool in bellissimi aghetti giallo-dorati, lucenti, fusibili a 201-203° con decomposizione.

La picrilurea descritta recentemente da Kniphorst fonde a 196-199°.

trov. %: C 31,34; H 2,05; N 25,81; 26,15,

per $C_7H_5O_7N_5$ calc. : 31,00; 1,88; 25,83.

La sostanza si scioglie facilmente in alcool, acetone, etere solforico e acido acetico, poco in cloroformio ed etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica dà con gli alcali una colorazione rossa intensa.

Torino. — Laboratorio di Chimica organica del **R. Politecnico. Luglio 1925.**

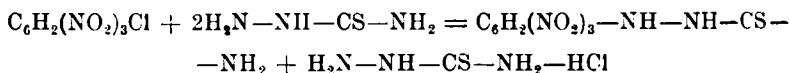
GIUA Michele e PETRONIO Rodolfo. — **Azione della tiosemicarbazide sopra alcuni nitrocomposti aromatici.**

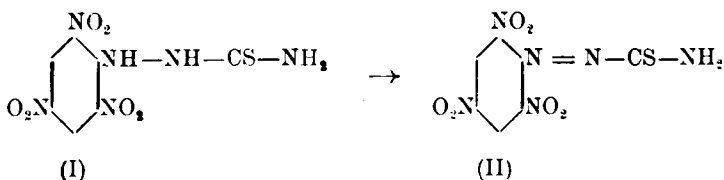
Dopo lo studio del comportamento dei nitrocomposti aromatici contenenti un gruppo nitrico labile verso la tiourea [1] e la semicarbazide [2], abbiamo voluto estendere le nostre ricerche alla tiosemicarbazide.

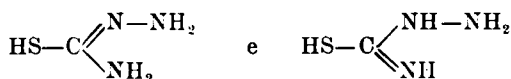
Con gli alogenonitrocomposti aromatici, contenenti l'alogeno labile (come l'1,2,4-clorodinitrobenzene ed il cloruro di picrile) la tiosemicar-

[1] *Giua e Ruggeri*, questa Gazzetta, 53, 290, 341 (1923). [2] *Giua*, questa Gazzetta, 53, 844 (1923).

bazide reagisco con un atomo d'idrogeno del residuo idrazinico dando origine ai derivati nitrici della β-feniltiosemicarbazide, secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2H_2N-NH-CS-NH_2 = C_6H_2(NO_2)_3-NH-NH-CS-$$
$$-NH_2 + H_2N-NH-CS-NH_2-HCl$$

Che la reazione dia origine ai derivati β-sostituiti della tiosemicarbazide lo si deduce dal fatto che i prodotti ottenuti, dànno col cloruro ferrico, in soluzione alcoolica od acetonica, dei prodotti di ossidazione, che hanno i caratteri degli azocomposti; con la picriltiosemicarbazide è probabile che la reazione proceda nel senso indicato dallo schema seguente [3]:

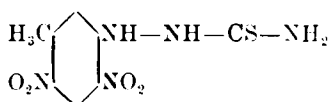
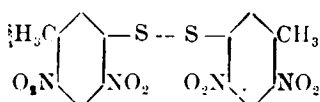
$$\underset{\text{(I)}}{(O_2N)_3C_6H_2-NH-NH-CS-NH_2} \rightarrow \underset{\text{(II)}}{(O_2N)_3C_6H_2-N=N-CS-NH_2}$$

L'ossidazione indicata, che avviene in modo blando, non sarebbe possibile qualora i prodotti della reazione originaria risultassero dalla sostituzione dell'idrogeno solfidrilico delle forme isomere della tiosemicarbazide:

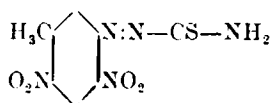
$$HS-C\begin{cases}=N-NH_2\\-NH_2\end{cases} \quad e \quad HS-C\begin{cases}-NH-NH_2\\=NH\end{cases}$$

Alle nitroariltiosemicarbazidi da noi ottenute non si può attribuire la costituzione Ar.S.C(:NH)NH.NH_2, perchè esse non dànno prodotti di condensazione con le aldeidi (per es., l'aldeide benzoica).

Coi nitroderivati contenenti un gruppo nitrico labile la reazione è alquanto complessa; se il nitrocomposto reagisce con la tiosemicarbazide nel rapporto molecolare 1:1 si ottiene una miscela di vari composti.

[3] Sulla ossidazione di alcune ariltiosemicarbazidi, cfr. *Busch* e *Holzmann*. Ber., **34**, 320 (1901).

Così col γ-trinitrotoluene riuscimmo a separare i seguenti composti:

$$\begin{array}{c} H_3C\text{—}C_6H(NO_2)_2\text{—}NH\text{—}NH\text{—}CS\text{—}NH_2 \\ \text{(III)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_3C(O_2N)(NO_2)C_6H\text{—}S\text{—}S\text{—}C_6H(O_2N)(NO_2)CH_3 \\ \text{(IV)} \end{array}$$

E' assai probabile che prenda origine anche il composto:

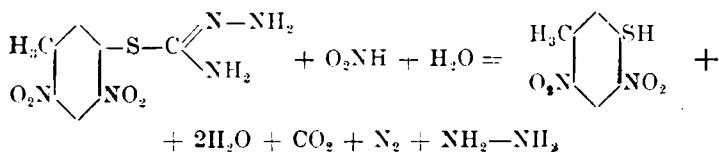
$$\begin{array}{c} H_3C\text{—}C_6H(O_2N)(NO_2)\text{—}N{:}N\text{—}CS\text{—}NH_2 \\ \text{(V)} \end{array}$$

la cui formazione si spiega facilmente a causa dell'azione ossidante che può esercitare l'acido nitroso che si libera durante la reazione nella quale prende origine il composto III.

Il composto IV, ossia il 2.4.2'.4'-tetranitro-5.5'-dimetildifenildisolfuro, si ottiene nella reazione in quantità apprezzabile; la sua formazione rende probabile che con i detti nitroderivati la tiosemicarbazide reagisca secondo una delle sue forme isomere.

Interessante, a questo riguardo, è pure il comportamento del clorodinitrobenzene con la tiosemicarbazide, in presenza di acetato sodico, di cui si fa cenno nella parte sperimentale.

Si avrebbe quindi una reazione analoga a quella della tiourea, chiarita nel lavoro citato, e la reazione può essere espressa dallo schema seguente [4]:

$$H_3C(O_2N)(NO_2)C_6H\text{—}S\text{—}C\begin{cases}{=}N\text{—}NH_2\\ \text{—}NH_2\end{cases} + O_2NH + H_2O = H_3C(O_2N)(NO_2)C_6H\text{—}SH +$$

$$+ 2H_2O + CO_2 + N_2 + NH_2\text{—}NH_2$$

Il solfidrato così formatosi, reagisce col γ-trinitrotoluene secondo la reazione indicata in una nota precedente [5], dando origine al com-

(4) Naturalmente l'idrazina che si libera in base a questa equazione subisce in parte una ulteriore decomposizione per l'azione dell'acido nitroso; il liquido alcoolico residuo della reazione separa anche piccole quantità di solfo libero. (5) Questa Gazzetta, 53, 290 (1923).

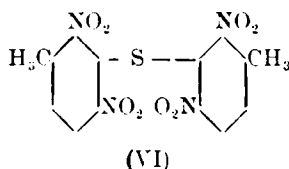
posto IV ed a sviluppo di NO, che si nota nel solito modo nelle parti del refrigerante a contatto dell'aria.

Non siamo riusciti a caratterizzare fra i prodotti della reazione il tetranitrodimetildifenilsolfuro, che, come risulta dal lavoro precedente, si dovrebbe formare nella stessa reazione.

Quanto il γ-trinitrotoluene reagisce con la tiosemicarbazide nel rapporto molecolare 1:2 il prodotto principale della reazione è il composto III, il quale si ottiene così allo stato quasi puro.

Col β-trinitrotoluene e tiosemicarbazide la reazione è analoga a quella ora indicata, ma invece del 2.6.2'6'-tetranitro-5,5'-dimetildifenil-disolfuro si forma il 2.6.2'6'-tetranitro-5.5'-dimetildifenilsolfuro:

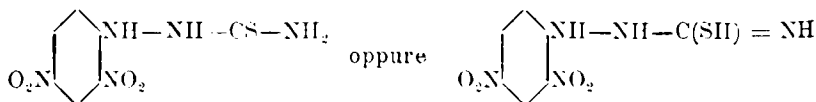
$$\text{H}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_2 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)\text{CH}_3$$

(VI)

Il fatto che non si formi il disolfuro è da porre in relazione con la influenza dei gruppi nitrici in posizione orto al gruppo solfidrile (infatti, per la formazione del composto VI, deve prendere origine, come prodotto intermedio, il 2.6-dinitro-5-metilfenilsolfidrato), ciò che si verifica anche col picrilsolfidrato.

Abbiamo ottenuto il composto VI pure facendo agire la tiourea sul β-trinitrotoluene, reazione questa non ancora studiata.

PARTE SPERIMENTALE.

2.4 dinitrofenil-β-tiosemicarbazide.

$$(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2 \quad \text{oppure} \quad (\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(\text{SH}) = \text{NH}$$

Gr. 5 di clorodinitrobenzene 1.2.4. disciolti in 80 cc. di alcool etilico al 95 %, furono trattati con gr. 4,5 di tiosemicarbazide; col riscaldamento a b. m. il liquido si colorò dapprima in giallo chiaro, indi in rosso oscuro. Dopo circa tre ore di riscaldamento si separò dal liquido ancora caldo la sostanza gialla formatasi, che si cristallizzò dall'alcool

etilico. Prismi giallo-chiari, lucenti, che fondono a 210° con decomposizione.

trov. %: N 27,35; S 12,54.

per $C_7H_7O_4N_5S$ calc. : 27,24; 12,47.

La sostanza è solubile in alcool, acetone, etere ed acido acetico, pochissimo solubile in benzene, solfuro di carbonio, ligroina e cloroformio.

La sua soluzione alcoolica dà con gli alcali una colorazione rosso-oscura.

Azione della tiosemicarbazide sul clorodinitrobenzene in presenza di acetato sodico.

Gr. 10 di clorodinitrobenzene, disciolti in 50 cc. di alcool, vennero trattati con 4.5 di tiosemicarbazide e gr. 6,7 di acetato sodico.

Il liquido venne riscaldato a b. m. per circa un'ora, indi si separò l'abbondante sostanza gialla formatasi, che si lavò con acqua.

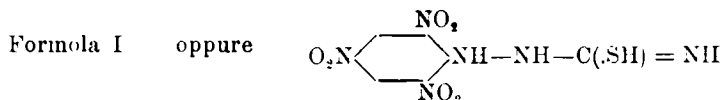
Dall'acetone si ottennero prismi giallo-chiari, che fondono a 192-193°.

trov. %: N 15,58.

per $C_{12}H_6O_8N_4S$ calc. : 15,30.

La sostanza, per le sue proprietà, corrisponde al 2.4.2'.4'-tetranitrodifenilsolfuro; una miscela col tetranitrodifenilsolfuro ottenuto dal clorodinitrobenzene e tiourea, in presenza di acetato sodico, ha infatti lo stesso punto di fusione.

2.4.6-trinitrofenil-β-tiosemicarbazide o picril-β-tiosemicarbazide.

Formola I oppure $O_2N\langle\quad\rangle NH-NH-C(.SH)=NH$ (con NO_2 in posizione 2 e 6)

Gr. 5 di cloruro di picrile, disciolti in 30 cc. di alcool, si trattano con gr. 3,7 di tiosemicarbazide e si scalda a b. m. per circa mezz'ora. Dopo poco il liquido si colora in rosso intenso, mentre si separa un prodotto giallastro, che raccolto e seccato pesa gr. 6,2. Cristallizza dall'alcool in aghetti giallo-chiari, lucenti, che fondono a 183-184° con decomposizione.

trov. %: N 27,86; S 11,02.

per $C_7H_6O_6N_6S$ calc. : 27,81; 10,61.

La sostanza si scioglie facilmente in acetone, alcool, acido acetico, poco in benzene, cloroformio, solfuro di carbonio ed etere di petrolio. La sua soluzione alcoolica dà con gli alcali una intensa colorazione rosso-oscura.

Azione del cloruro ferrico sulla soluzione alcoolica della picril-β-tiosemicarbazide.

Gr. 2,4 di picril-β-tiosemicarbazide, disciolti in 30 cc. di alcool, si trattano con un eccesso di soluzione al 20 % di cloruro ferrico fino ad apparizione di una colorazione rosso-oscura intensa. Si forma subito un precipitato abbondante, che cristallizza dall'alcool in lunghi prismi, colorati in rosso granato, fusibili a 166° con decomposizione.

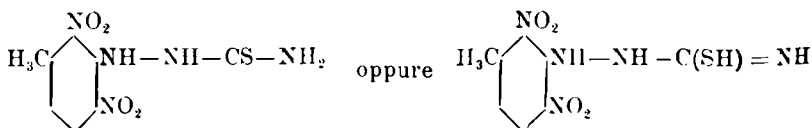
trov. %: N 27,80.
per $C_7H_4O_6N_6S$ calc. : 28,00.

La sostanza è solubile in acetone, alcool, etere etilico, cloroformio e benzene, pochissimo solubile in solfuro di carbonio ed etere di petrolio.

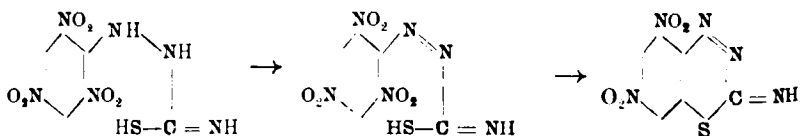
Essa corrisponde probabilmente alla picrilazotiocarbamide (form. II).

La reazione è però accompagnata dalla formazione di prodotti secondari, che odorano fortemente di composti mercaptanici [6].

2.4-dinitro-m-tolil-β-tiosemicarbazide.

$H_3C-C_6H_2(NO_2)_2-NH-NH-CS-NH_2$ oppure $H_3C-C_6H_2(NO_2)_2-NH-NH-C(SH)=NH$

Gr. 5 di β-trinitrotoluene, disciolti in 50 cc. di alcool, furono riscaldati in apparecchio a ricadere con gr. 4 di tiosemicarbazide; dap-

[6] Mi riservo di ritornare in seguito sopra questa reazione, come pure sulla possibile trasformazione:

$(NO_2)_3C_6H_2-NH-NH-C(SH)=NH \rightarrow (NO_2)_3C_6H_2-N=N-C(SH)=NH \rightarrow O_2N-C_6H_2(NO_2)<(N=N, S)>C=NH$

la quale può avvenire con le nitroariltiosemicarbazidi descritte in questa nota. - *M. G.*

prima il liquido si colorò in giallo, indi in rosso intenso; durante la reazione si notò un abbondante sviluppo gassoso. Dopo qualche tempo, nelle bolle superiori del refrigerante si osservarono vapori nitrosi, mentre dal liquido si separò una sostanza gialla, che raccolta e cristallizzata dall'alcool si ebbe in lamelle prismatiche, giallo chiare, fusibili a 203-204°.

trov. %: N 25,89; S 11,52.

per $C_8H_9O_4N_5S$ calc. : 25,83; 11,83.

La sostanza è solubile in acetone, alcool, etere etilico, poco solubile in benzene, cloroformio, solfuro di carbonio ed etere di petrolio. La soluzione alcoolica dà con ammoniaca conc. una intensa colorazione violetta; con gli idrossidi di sodio e di potassio la colorazione è dapprima violetta, ma poi volge al verde ed infine al rosso-chiaro. Reagisce facilmente, anche a freddo, col cloruro ferrico.

2.6.2'6'-tetranitro-5.5'-dimetildifenilsolfuro. (Form. VI).

Questo composto è il prodotto principale della reazione fra il β-trinitrotoluene e la tiosemicarbazide, quando queste due sostanze reagiscono in soluzione acquosa nel rapporto molecolare 1:1. Gr. 12,5 di β-trinitrotoluene, disciolti in 100 cc. di alcool etilico, si riscaldano con gr. 5 di tiosemicarbazide in apparecchio a ricadere.

Il liquido si colora rapidamente in rosso-intenso, mentre la reazione avviene con abbondante sviluppo gassoso.

Dopo un'ora di riscaldamento si filtra il prodotto giallo-rossastro separatosi, che allo stato greggio fonde verso 205°; esso risulta costituito da un miscuglio della 2.4-dinitro-m-tolil-β-tiosemicarbazide e del 2.6.2'.6'-tetranitro-5.5'-dimetildifenilsolfuro, con preponderanza di questo ultimo, il quale si può ottenere puro per cristallizzazione dell'acido acetico.

Aghetti gialli, lucenti, che fondono a 222°. Un metodo per ottenere con ottimo rendimento questo monosolfuro consiste nel trattare gr. 9 di β-trinitrotoluene, disciolti in 70 cc. di alcool etilico, con gr. 3 di tiourea, riscaldando a b. m. in apparecchio a ricadere per alcune ore.

Il prodotto della reazione, che si separa dal liquido colorato intensamente in rosso, è costituito da una massa cristallina, giallo-aranciata, che allo stato greggio fonde fra 208-210°; cristallizzato dall'acido acetico si presenta in lamelle giallo-chiare, lucenti, fusibili a 222°.

trov. %: N 14,15; 14,18.

per $C_{14}H_{10}O_8N_4S$ calc. : 14,21.

La sostanza si scioglie facilmente in cloroformio, benzene, acetone e acido acetico, è quasi insolubile in alcool, etere, solfuro di carbonio ed etere di petrolio.

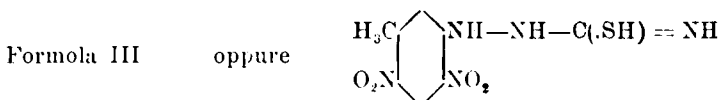
La soluzione alcoolica o acetonica dà a caldo con gli alcali una colorazione verdastra.

Questo monosolfuro non viene ossidato dall'acido nitrico fumante, neppure alla temperatura del b. m., mentre il corrispondente monosolfuro ottenuto dal γ-trinitrotoluene ([7]) è trasformato nel solfossido. Ciò si deve all'impedimento sterico dei quattro gruppi nitrici in posizione orto all'atomo di zolfo, come avviene per il solfuro di picrile.

Il liquido alcoolico, dal quale si è separato il composto ora descritto, odora nettamente di composti cianici.

4.6-dinitro-m-tolil-β-tiosemicarbazide.

Formola III oppure

$$\begin{array}{l} H_3C\text{—}\!\!\left\langle\;\right\rangle\!\!\text{—}NH\text{—}NH\text{—}C(.SH) = NH \\ O_2N \qquad\quad NO_2 \end{array}$$

Gr. 5 di γ-trinitrotoluene, disciolti in 70 cc. di alcool, si riscaldano in apparecchio a ricadere con gr. 4 di tiosemicarbazide per circa un'ora.

Dal liquido colorato in rossastro si separa una sostanza gialla, che allo stato greggio fonde a 186° con decomposizione.

Cristallizzata dall'alcool fonde a 188° con vivace decomposizione e si presenta sotto forma di prismetti colorati in giallo-chiaro.

trov. %: N 25,89; S 12,28.

per $C_8H_9O_4N_5S$ calc. : 25,83; 11,83.

La sostanza è solubile facilmente in acetone, alcool, poco in etere etilico, benzene, solfuro di carbonio e ligroina. la sua soluzione alcoolica dà con gli alcali una colorazione rosso-bruna.

Reagisce facilmente, anche a freddo, col cloruro ferrico. Dal liquido alcoolico, dal quale è stata separato il composto precedente, si ottengono successivamente vari prodotti con punti di fusione variabile da 156° a 200°) che sono miscugli di questo composto, del suo prodotto di ossidazione (formula V) e del 4.6.4'.6'-dimetildifenildisolfuro (formula IV). Un prodotto di color rosso-vivo, cristallizzato dall'acetone e

([7]) Questa Gazzetta, 53. 293 (1923).

con un punto di fusione di 200°, mostrò all'analisi un contenuto in azoto del 19,32 %; osservato al microscopio risultò però costituito da cristalli di abito diverso e colorati in giallo e rosso-granato.

Il tetranitrodimetildifenildisolfuro precedente si ottiene come prodotto principale della reazione, facendo reagire 1 molecola di γ-trinitrotoluene con 1 molecola di tiosemicarbazide in presenza di alcool etilico.

Cristallizzato dall'acido acetico fonde a 265° ed è uguale al composto descritto in una nota precedente (*), il quale fu ottenuto per azione della tiourea sulla soluzione alcoolica del γ-trinitrotoluene.

trov. %: N 13,42; 13.51.

calc. : 13,14.

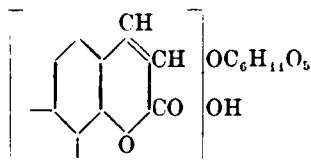
Torino. — Laboratorio di Chimica Organica del R. Politecnico. Luglio 1925.

LEONE P. — Costituzione e sintesi della Dafnina.

Dalla corteccia della Dafne Alpina e Dafne Mezereum, Zwenger (1) Rochleder (2) e Stünkel (3) hanno estratto un glucoside: la Dafnina.

Stünkel, che se ne occupa un po' più diffusamente degli altri, lo descrive come costituito da piccoli prismi rettangolari leggermente colorati in giallo, solubili in acqua calda, alcool, insolubile in etere. Fonde decomponendosi a 200°. Per idrolisi fornisce una diossicumarina, perciò chiamata dafnetina e glucosio.

Secondo i suddetti AA. quindi la dafnina sarebbe il glucoside della dafnetina la cui costituzione può essere rappresentata dalla seguente formula:

$$\left[\begin{array}{c} CH \\ CH \\ CO \\ O \end{array} \right] \begin{array}{l} OC_6H_{11}O_5 \\ OH \end{array}$$

in cui il residuo del glucosio e l'ossidrile sono fuori parentesi non potendo precisare se il glucosio trovasi in posizione 3 o in posizione 4.

(*) Questa Gazzetta, 53, 294 (1923).

(1) Ann., 115, 1. (2) Jar. Ber, 592, (1863). (3) Ber., 12, 110.

Volendo studiare ancora qualche proprietà, della dafnina, ne ho tentato la sintesi, con lo scopo sopratutto di vedere se il prodotto sintetico fosse o no identico al naturale.

Sinteticamente sono stati già ottenuti parecchi glucosidi delle ossicumarine, di cui alcuni sono uguali al composto naturale, per es. E Glaser e M. Kraus [4] hanno preparato un composto identico all'esculina ricavata dalle cortecce di Aesculus Hippocastanus; Mauthner, che, più diffusamente degli altri, si è in questi ultimi anni occupato di glucosidi, ha preparato il glucoside dell'umbelliferone [5] che differisce dalla Skimmina della corteccia di Skimmia Japonica, perchè questo contiene un esoso differente dal glucosio.

Il metodo da me preferito per la sintesi è quello generalmente applicato per la sintesi dei glucosidi dei fenoli; consiste nel far agire sul sale alcalino del fenolo (in questo caso dafnetina) una soluzione di β-acetobromo glucosio. Si ottiene così il tetraacetilglucoside da cui saponificando i gruppi acetilici si ha il glucoside libero.

Per la preparazione della dafnetina ho seguito il metodo consigliato da Gattermann e Köbner [6] (generalmente considerato come il migliore per la preparazione delle cumarine) per azione dell'anidride acetica in presenza di acetato sodico sulle ossialdeidi, in questo caso aldeide pirogallica.

Questa è stata preparata secondo il metodo Gattermann [7] modificato da R. Adams e J. Levine [8] per la sintesi delle ossialdeidi per azione dell'acido cianidrico sui fenoli in soluzione eterea.

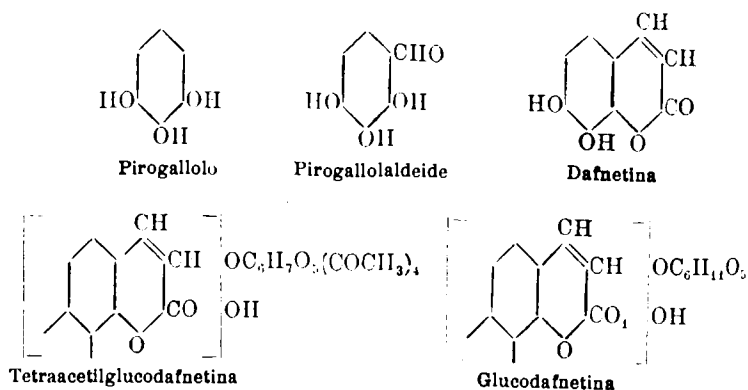
Posso riassumere nel seguente quadro le operazioni eseguite:

HO, OH, OH — Pirogallolo

CHO, HO, OH, OH — Pirogallolaldeide

CH, CH, CO, HO, OH, O — Dafnetina

CH, CH, CO, O; $OC_6H_7O_5(COCH_3)_4$, OH — Tetraacetilglucodafnetina

CH, CH, CO, O; $OC_6H_{11}O_5$, OH — Glucodafnetina

(4) Biochem. Z., 138, 183 (5) J. Prakt. Chem., 91, 174. (6) Ber., 32,487. (7) Ber., 31, 1765; 32, 278 e 284. (8) J. Ann. Chem. Soc., 2373, (1923).

Ho ottenuto così una glucodafnetina che, a giudicare dalle sue proprietà fisiche e chimiche corrisponde esattamente alla dafnina naturale.

PARTE SPERIMENTALE.

PREPARAZIONE DELL'ALDEIDE PIROGALLICA.

Al metodo primitivo di Gattermann [9] consistente nel fare agire una corrente di HCN e di HCl su una soluzione eterea di pirogallolo, hanno di recente R. Adams e J. Levine [10] portato una modificazione che semplifica notevolmente la parte sperimentale del processo.

Debbo però dichiarare che avendo eseguite parecchie preparazion- dell'ossialdeide in parola, e pur avendo scrupolosamente cercato di metitermi sempre nelle stesse condizioni, che sono quelle prescritte dagli AA., solo raramente sono riuscito ad ottenere la resa da loro avuta (45 % del teorico), anzi dirò di più, senza aver capito a che cosa attribuire la stranezza del fenomeno, ho in qualche caso avuto una resa superiore in qualche altro caso non sono arrivato che al 3 % del teorico.

Il metodo consiste nel fare agire una corrente di acido cloridrico perfettamente secco in una soluzione di acido pirogallico sciolto in etere anidro o in cloroformio, ove trovasi sospeso del cianuro di zinco preparato di fresco ed esente di carbonati.

Sono stati introdotti in un pallone da mezzo litro gr. 20 di pirogallolo e gr. 27,5 di cianuro di zinco (1 $^1/_2$ equivalente) con 200 cc. di etere anidro.

Si è fatta passare agitando continuamente una regolare corrente di HCl preventivamente seccata in bottiglie di lavaggio con H_2SO_4. Si separa tosto un olio denso che dopo mezz'ora si solidifica.

L'acido cloridrico si continua a far passare per circa un'altra ora e mezza fino a completa saturazione.

Si decanta indi l'etere, si decompone con acqua a caldo l'immidocloruro formatosi. Per raffreddamento si separa l'ossialdeide che si cristallizza da pochissima acqua in laminette verdastre, punto fusione 160°.

[9] Loc. cit. [10] Loc. cit.

Preparazione della dafnetina.

Gattermann e Köbner ([11]) propongono all'uopo di riscaldare per 5 ore in tubo chiuso l'ossialdeide con anidride acetica e acetato sodico a 170°-180° Il prodotto della reazione si scalda con acqua per decomporre l'eccesso di anidride, e per raffreddamento abbandona la diacetildafnetina, che scaldata con H_2SO_4 al 50 % si saponifica dando la dafnetina libera.

Io ho preferito preparare in unica operazione e senza l'impiego di tubi chiusi direttamente la dafnetina.

Gr. 2 di ossialdeide e gr. 3 di acetato sodico sono stati scaldati per 6 ore su un bagno di sabbia in una bevutina munita di refrigerante con gr. 10 di anidride acetica. Finita l'operazione ho aggiunto 20-30 cc. di acqua e fatto bollire per 10 minuti, filtrato dal poco olio formatosi, svaporato a b. m. fino a secchezza, aggiunto altri 10 cc. di acqua e tornato a svaporare. In tal modo tutto l'acetilderivato si saponifica e in ultimo per raffreddamento si ottiene una massa rossomattone contenente la dafnetina che si purifica per cristallizzazione dall'alcool diluito. Cristallizza in aghetti giallo-verdastri p. f. 261°.-263°.

Preparazione del β-acetobromoglucosio.

E' stato preparato secondo le indicazioni di Moll ([12]) da glucosio anidro e bromuro di acetile. Il prodotto della reazione lavato abbondantemente con acqua è stato cristallizzato dall'etere e rapidamente asciugato con corrente di aria secca o nel vuoto su H_2SO_4 e paraffina

Preparazione della tetracetilglucodafnetina.

Gr. 1; 5 di dafnetina (1 mol.) vengono sciolti in cc. 3,5 di NaOH al 10 % (1 mol.). Il liquido assume tosto una colorazione bruna scura. Si aggiunge lentamente raffreddando una soluzione di gr 3,5 di β-acetobromoglucosio (1 mol,) in cc. 20 di acetone.

In qualche caso ho avuto separazione di cristalli di acetobromoglucosio, ma basta aggiungere qualche goccia di acetone perchè questo torni in soluzione.

([11]) Rec. Trav. Chim. 21, (42).

Si è lasciato 12 ore in riposo, si svapora nel vuoto a freddo l'acetone, e si separa una massa gommosa giallo terra, che si lava abbondantemente per decantazione con acqua, sbattendo vigorosamente. Si asciuga su lastra porosa e si cristallizza due volte dall'alcool metilico.

E' costituito da cristalli aghiformi piccolissimi p. f. 220°. Non contiene acqua di cristallizzazione. E' solubile in acetone, alcool, poco in etere, insolubile in benzolo.

trov. %: C 54,16; H 4,70.

per $C_{23}H_{24}O_{13}$ calc. : 54,30; 4,70.

di questo prodotto ho anche misurato il potere rotatorio in tubo, di 200 mm. conc. 2,98 %; solvente alcool metilico, deviazione osservata -2°,55, da cui potere rotatorio specificio:

$$[\alpha]_D^{17^\circ} = -52^\circ,52$$

Preparazione della glucodafnetina.

Gr. 1,5 di tetracetilglucodafnetina sono stati sciolti in 150 cc. di alcool metilico, e raffreddando esternamente con ghiaccio, si è fatto passare una corrente di ammoniaca secca per due ore fino a completa saturazione.

Il liquido che ha assunto una leggera fluorescenza verdastra è stato messo in essiccatore nel vuoto su H_2SO_4, fino a completa perdita dell'NH_3 a freddo, si è aggiunto un paio di goccie di acido acetico, si è lasciato svaporare la maggior parte dell'alcool. Si separa così una polvere giallognola che cristallizza dall'alcool in fiocchi di bellissimi prismi quasi incolori.

Non contiene acqua di cristallizzazione fonde a 215-216°, è solubile in alcool caldo, pochissimo a freddo, solubile in acqua, insolubile in acetone ed etere.

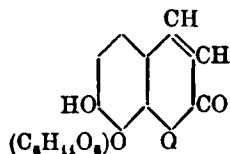
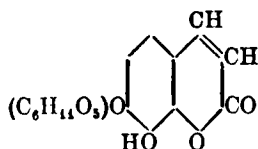
trov. %: C 53,10; H 4,85.

per $C_{15}H_{16}O_9$ calc. : 52,93; 4,75.

è stato misurato il potere rotatorio in tubo di 200 mm. solvente alcool metilico, conc. 0,36 %, deviazione osservata 0°,17, da cui potere rotatorio specifico.

$$[\alpha]_D^{17} = 29^\circ,4$$

Il prodotto è identico alla dafnina naturale come è descritta da Stünkel. Resta con ciò affermata la sua costituzione di glucoside della dafnetina corrispondente ad una delle sue seguenti formule:

CH, CH, CO, O — $(C_6H_{11}O_5)O$, HO   CH, CH, CO, O — HO, $(C_6H_{11}O_5)O$

E' ben difficile precisare quale delle due corrisponda alla sua costituzione.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1925.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il nume del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (189 Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volu Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo.

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

		C	H	N
	trov. %:	**71.42**	**4,77**	**20.00 ;**
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc.	**:**	**71.20**	**4.85**	**20.24.**

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Science
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für hysiolo ischenchemie.

ANNO LV. OTTOBRE 1925 Fasc. X.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200,00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Berlingozzi S. e **Furia M.** — Scissione dell'acido α-bromo-isovalerianico nei suoi antipodi ottici. (16-IX-925).

Berlingozzi S. e **Mazza F. P.** — Sulle idroftalidi. - I. Azione dei magnesio-iodo-alchili sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica. (16-IX-925).

Carobbi G. — Sui cromati doppi delle terre rare coi metalli alcalini. - II. Cromati doppi di lantanio e ammonio. (6-IX-925).

Carobbi G. e **Marcolongo A.** — Contributi allo studio delle relazioni di isomorfismo fra il mercurio ed i metalli del gruppo isomorfogeno del magnesio. - I. L'isomorfismo del mercurio col magnesio. (6-IX-925).

Carobbi G. e **Restaino S.** — Contributo allo studio delle piromorfiti, vaniditi e mimetiti sintetiche, nelle quali il piombo è parzialmente sostituito dai lantanidi. (6-IX-925).

De Carli F. — Reazioni allo stato solido fra biossido di piombo ed altri ossidi. (5-IX-925).

Di Capua C. — Molibdati complessi con basi organiche. (17-VIII-925).

Finzi C. e **Pagliari E.** — Derivati triazinici dell'acido nitro-2-4-fenilditioglicolico. - II. (10-IX-925).

Gastaldi C. e **Stratta R.** — Acidi α-chetoformidrossamici e derivati. - XI. (30-VIII-925).

Malquori G. — Cloruri doppi di cerio e tallio (trivalente). (5-IX-925).

Malquori G. — Comportamento termico delle pozzolane e loro reagibilità allo stato solido con alcuni ossidi e carbonati alcalino-terrosi. (5-IX-925).

Malquori G. — Gli alluminati di bario idrati. (5-IX-925).

Mazzetti C. e **De Carli F.** — Borati anidri di litio, cadmio, piombo, manganese. (5-IX-925).

Mazzetti C. e **De Carli F.** — Ammoniacati del perclorato di ammonio. (5-IX-925).

Mazzetti C. e **De Carli F.** — Prodotti dell'addizione dell'anidride solforosa col benzolo (5-IX-925).

Padoa M. — Composti di transizione fra quelli di carattere salino e le leghe metalliche. (27-VIII-925).

Paolini V. — Sui terpineoli isomeri e sulla scissione dell'α-terpineolo negli antipodi ottici. (16-VIII 925).

Paolini V. — Sugli α-terpineoli isomeri. Terpineoli attivi da pineni attivi. (16-VIII-925).

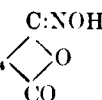
Paolini V. — Carvomentoli isomeri dal carvacrolo. (16-VIII-925).

Parravano N. e **Malquori G.** — Equilibri di riduzione del cloruro rameoso e del cloruro di piombo a mezzo dell'idrogeno. (5-IX-925).

Parravano N. e **Malquori G.** — Sulla dissociazione termica di alcuni cloroaurati. (5-IX-925).

Porlezza C. e **Gatti U.** — Azione dell'idruro di calcio su alcuni composti organici. - III. Acetofenone. (23-IX-925).

Sandonnini C. e **Gerosa G.** — Smistamento di alcune miscele liquide per azione di sali. (20-VIII-925).

Vanzetti B. L. — La reazione dell'acido borico sui carbonati alcalini in soluzione. (3-IX-925).

SEMERIA G. B. e PICHETTO A. — Contributo alla conoscenza dei pseudoacidi.

Malgrado che la letteratura dei *pseudoacidi* (cioè di quei composti idrogenati i quali presentano il fenomeno della lenta neutralizzazione, formano coi metalli alcalini sali di costituzione diversa da quella dei composti primitivi, hanno una costante di ionizzazione che varia anormalmente col variare della temperatura, ed infine dànno soluzioni acquose con piccola conduttività elettrica, la quale per aggiunta di alcool diminuisce più rapidamente di quella dei veri acidi) sia molto abbondante, non è finora mai stato fatto un confronto fra le proprietà di due pseudoacidi *isomeri* di struttura, confronto il quale, riguardando un caso di isomeria non molto comune, offre un particolare interesse teorico. Ed è precisamente sotto tale punto di vista che noi abbiamo creduto opportuno di eseguire sui due pseudoacidi $C_{10}H_{15}O_3N$: *nitrocanfora* e *canforilossima* e sui rispettivi sali sodici, una serie sistematica di ricerche che riferiamo nella presente Nota.

In considerazione delle ben note difficoltà che si incontrano nella preparazione dei suddetti composti accenneremo ai procedimenti seguiti per ottenerli allo stato di purezza richiesta per la determinazione di costanti fisiche.

La *nitrocanfora* $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CHNO_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$ fu preparata secondo le indicazioni di Lowry ([1]), ma partendo da bromocanfora pura, ottenuta col metodo di Cazeneuve ([2]). Cristallizzata dall'alcool fondeva a 103-104°. Il suo *sale sodico* $C_{10}H_{14}O_3NNa$ (preparato scaldando la soluzione alcoolica di nitrocanfora con carbonato sodico anidro) cristallizza dall'alcool assoluto in finissimi aghi bianchi setacei.

Per ottenere la *canforilossima* $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{:}NOH\\ \quad\rangle O\\ CO\end{array}\right.$ abbiamo modificato il metodo di Lowry ([3]), operando nel seguente modo.

Gr. 15 di anidride canforica polverizzata si aggiungono ad una soluzione metilalcoolica di gr. 2,7 di idrossilamina libera e si scalda a

([1]) J. Chem. Soc., **73**, 995 (1898). ([2]) Bull. Soc. Chim., **42**, 69 (1884). ([3]) J. Chem. Soc., **73**, 999 (1898).

40°-50°. Quando tutta l'anidride canforica ha reagito, cioè dopo circa 24 ore, si addizionano gr. 2 di sodio sciolto in 60 cc. di alcool e si tira a secco su bagno d'acqua. Dal residuo, acidificato con acido cloridrico diluito, si estrae con etere la canforilossima, la quale dopo lungo riposo solidifica. Lavata con poco etere e purificata per cristallizzazione da una miscela di etere e di eteri di petrolio anidri si presenta in aghi bianchi fusibili a 223°. Il suo *sale sodico* $C_{10}H_{14}O_3NNa$ (che risulta in modo analogo al sale della nitrocanfora) si separa dall'alcool in fini aghi bianchi, i quali contengono acqua di cristallizzazione [non però nel rapporto indicato da Cazeneuve ([1])]. Noi lo abbiamo usato anidro, cioè dopo riscaldamento a 105°.

I. - Misure di conduttività.

Queste misure vennero eseguite con un ponte di Kohlrausch su soluzioni mantenute a temperatura costante in un termostato a riscaldamento e regolazione elettrica e con acqua di conduttività $3{,}5.10^{-6}$ a 25°.

Si impiegarono soluzioni di canforilossima, del suo sale sodico e del sale sodico della nitrocanfora aventi le concentrazioni: N_{50}, N_{100}, N_{200}, $N/_{500}$, N_{1000} e per ciascuna si operò alle temperature di 25°, 30°, 35°, 40°, 45° e 50°.

I valori di Λ_x dei due sali si calcolarono con la formula di estrapolazione di Lagrange; quelli della canforilossima vennero dedotti applicando la legge di Kohlrausch per le ionizzazioni totali, secondo la quale:

$$\Lambda_{x\ \text{acido}} = l_{\text{anione}} + l_{H^\cdot} \qquad \Lambda_{x\ \text{sale sodico}} = l_{\text{anione}} + l_{Na^\cdot} \qquad \Lambda_{x\ \text{acido}} = \Lambda_{x\ \text{sale sodico}} - l_{Na^\cdot} + l_{H^\cdot}$$

I valori ottenuti con questo metodo sono più elevati di quelli che si possono ricavare sia per estrapolazione che graficamente. La stessa cosa si verifica, come è noto, per la maggior parte degli acidi deboli, ma nel caso della canforilossima la differenza è così notevole da avvalorare l'ipotesi che nella sua soluzione esista l'equilibrio: forma normale $\rightleftarrows$ aciforma notevolmente spostato verso sinistra.

Nelle seguenti tabelle sono indicati, per le varie temperature, le conduttività equivalenti Λ, il grado di ionizzazione α, e la costante di ionizzazione K, essendo v il volume della soluzione, espresso in litri, in cui è sciolta una mole di composto.

([1]) Bull. Soc. Chim., 49, 92 (1888).

Canforilossima.

v	Λ	α	$K.\ 10^7$
t. 25°			
50	1,010	0.00272	1.48
100	1.608	0,00432	1,87
200	2,291	0.00616	1,91
500	5.550	0.01493	4,42
1000	8,697	0,02339	5,60
$\Lambda_\infty = 371,71$			K (media) = $3,056.10^{-7}$
t. 30°			
50	1,133	0,00272	1,60
100	1,834	0,00452	2,08
200	2,613	0.00645	2,09
500	6,212	0,01533	4,77
1000	9.694	0,02392	5,86
$\Lambda_\infty = 405.18$			K (media) = $3,28.10^{-7}$
t. 35°			
50	1.210	0,00221	0.98
100	1.924	0.00442	1,96
200	2.749	0.00632	2.01
500	6.690	0,01538	4,80
1000	10,381	0,02387	5,84
$\Lambda_\infty = 434.90$			K (media) = $3,118.10^{-7}$
t. 40°			
50	1.333	0,00287	1,66
100	2.118	0,00457	2,09
200	3,157	0.00681	2,33
500	7.024	0.01515	4,66
1000	13.311	0.02435	6,07
$\Lambda_\infty = 463.46$			K (media) = $3,35.10^{-7}$
t. 45°			
50	1.412	0.00284	1,62
100	2.201	0,00443	1,97
200	3.302	0,00664	2,22
500	7.440	0,01497	4,55
1000	13.216	0,02660	7,27
$\Lambda_\infty = 496,81$			K (media) = $3,52.10^{-7}$
t. 50°			
50	1,562	0 00296	1,76
100	2,430	0.00461	2.14
200	3.956	0,00721	2,62
500	6,275	0,01192	2,87
1000	14,1[illegible]2	0,02689	7,43
$\Lambda_\infty = 526,30$			K (media) = $3.36.10^{-7}$

SALE SODICO DELLA CANFORILOSSIMA.

v	Λ	α	K. 10^3
t 25°			
50	60,069	0.812	70,2
100	60,142	0 813	35.4
200	65,420	0,884	33,9
500	67,561	0,913	19,3
1000	69.949	0,945	16,4
Λ_∞ = 73,966			K (media) = $35{,}04.10^{-3}$
t. 30°			
50	66,503	0.776	53,8
100	66.401	0,775	26,7
200	73,185	0.854	25.0
500	74,475	0.869	11,5
1000	78,364	0,914	9,8
Λ_∞ =85,679			K (media) = $25.26.10^{-3}$
t. 35°			
50	73,798	0.779	41,1
100	73,521	0.777	27,1
200	79,517	0,840	22,2
500	82.927	0,876	12,4
1000	87,274	0,922	11,0
Λ_∞ = 94,596			K (media) = $22.76.10^{-3}$
t. 40°			
50	81,639	0,796	62,4
100	81,844	0 798	31.7
200	88.902	0,867	26.5
500	92.680	0.904	17.1
1000	96,413	0,941	15,0
Λ_∞ = 102,465			K (media) = $30{,}54.10^{-3}$
t. 45°			
50	88.944	0,773	52.8
100	89.041	0.774	26.5
200	97,737	0.849	24.0
500	99.999	0.869	11,6
1000	105 365	0,915	11.1
Λ_∞ = 115,011			K (media) = $25{,}20.10^{-3}$
t. 50°			
50	96.127	0,770	51,8
100	96 390	0.772	26.3
200	105.604	0,846	23,4
500	109.223	0.875	12,3
1000	114,864	0,921	10.7
Λ_∞ = 124,700			K (media) = $24{,}9.10^{-3}$

Sale sodico della nitrocanfora.

v	Λ	α	$K.10^3$
t. 25°			
50	66,673	0 841	89,3
100	68.703	0,867	56,6
200	79,315	0,887	35,0
500	72.883	0.919	21.1
1000	75.377	0,951	18,6
Λ_∞ = 79,228			K (media) = 44,12.10-3
t. 30°			
50	73,035	0,802	65,2
100	76,359	0.838	43.7
200	77,926	0,856	25,4
500	80,081	0.879	12,8
· 1000	84,239	0,925	11.5
Λ_∞ = 91,017			K (media) = 31,72.10-3
t. 35°			
50	80,720	0,820	74.9
100	84,492	0,858	52.1
200	85,910	0,873	30.0
500	89,001	0,904	· 17,1
1000	92,613	0,941	15.0
Λ_∞ = 98,393			K (media) = 37,82.10-3
t. 40°			
50	89,185	0.781	55,7
100	93,378	0,817	36,7
200	95,511	0,836	21,4
500	98,530	0 863	10.8
1000	104,257	0,913	9.6
Λ_∞ = 114,167			K (media) = 26,84.10-3
t. 45°			
50	97,385	0,767	50.5
100	101,950	0.803	33,4
200	104.234	0.821	18.8
500	107,537	0,847	9,4
1000	114,391	0,900	8.2
Λ_∞ = 126,961			K (media) = 24,06.10-3
t. 50°			
50	105,620	0,653	24.6
100	109,078	0,674	13.9
200	112.762	0,697	8.0
500	116,917	0,723	3,8
1000	122,465	0,757	2,4
Λ_∞ = 161.686			K (media) = 10,54.10-3

Dai dati su riferiti risulta che la costante di ionizzazione della canforilossima non varia sensibilmente col crescere della temperatura; i piccoli scarti che si notano nella seconda cifra significativa accennano piuttosto ad un comportamento anormale. Per contro le costanti del sale sodico della canforilossima e del sale sodico della nitrocanfora variano notevolmente colla temperatura.

I valori di K per la canforilossima sono molto prossimi a quello dell'acido carbonico a 18° ($3,04.10^{-7}$) e superiori a quello dell'acido solfidrico a 18° ($0,91.10^{-7}$).

II. - Neutralizzazione lenta.

Secondo Hantzsch [5] aggiungendo alla soluzione diluita del sale sodico di un pseudoacido una soluzione equimolecolare di acido cloridrico e mantenendo costante la temperatura in prossimità dello zero, la conduttività del liquido, la quale, all'inizio, è considerevolmente più elevata di quella di una soluzione di cloruro sodico nelle stesse condizioni, diminuisce col tempo fino a raggiungere il valore di quest'ultima. Inversamente, mescolando la soluzione acquosa del pseudoacido con soluzione di idrossido di sodio la conduttività del liquido diminuisce poco a poco fino ad assumere il valore corrispondente alla soluzione del sale sodico del pseudoacido.

Applicando alla canforilossima i due metodi, ed alla nitrocanfora (la quale è quasi insolubile nell'acqua) soltanto il secondo, abbiamo ottenuto i risultati esposti nelle tabelle che seguono, ove con a indichiamo la lunghezza in millimetri del filo calibro del ponte a destra del cursore [6].

Soluzione $\frac{N}{50}$ *di canforilossima e soluzione* $\frac{N}{50}$ *di idrossido di sodio.*

$t = 0^0$

minuti primi =	0	5	10	15	20	25	30
a =	481	458,5	453,5	451	449	448	448

(5) Ber., **32**, 579, 607 (1899); id. **39**, 2109 (1906). (6) In tutte le prove la lettura era fatta 10 minuti dopo la mescolanza delle soluzioni, previamente portate alla temperatura di 0°. La resistenza nota R era mantenuta costante.

Soluzione $\frac{N}{50}$ *di sale sodico della canforilossima*
e soluzione $\frac{N}{50}$ *di acido cloridrico.*

$t = 0^0$

minuti primi =	0	5	10	15	20	25	30	35
a =	522	514	506	498	493	487,5	484	484

Soluzione $\frac{N}{50}$ *di sale sodico della nitrocanfora* (7)
e soluzione $\frac{N}{50}$ *di acido cloridrico.*

$t = 0^0$

minuti primi =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a =	520	505	490	486	481	482,5	481.5	481	479,5	479	479

III. – Determinazioni rifrattometriche.

Indizi più sicuri per stabilire se un composto idrogenato è realmente un pseudoacido la cui salificazione è accompagnata da trasposizioni intramolecolari sono forniti dal metodo di Muller (8) fondato sul fatto che in molti casi si può calcolare la rifrazione molecolare di un composto addizionando una serie di fattori conosciuti che corrispondono agli atomi contenuti nella molecola ed ai legami che uniscono fra di loro questi ultimi. Se un acido RH dà un sale sodico RNa, il quale risulta per semplice sostituzione dell'idrogeno col sodio e senza trasposizioni intramolecolari, la differenza fra la rifrattività dell'acido e quella del sale. nelle identiche condizioni, deve dipendere esclusivamente dall'idrogeno e dal sodio e deve essere eguale per tutti gli acidi normali. Questa differenza per gli acidi normali dell'ordine dell'acido acetico e per soluzioni acquose è circa 1,6. Se invece si tratta di uno pseudoacido avrà luogo, contemporaneamente alla sostituzione dell'idrogeno col sodio, anche una variazione nella struttura del composto dovuta alla isomerizzazione dello pseudoacido nell'aciforma ed una conseguente variazione nella rifrattività. cosicchè la differenza fra la rifrattività della sostanza primitiva e quella del sale sarà considerevolmente diversa da 1,6.

(7) Siccome la nitrocanfora è pochissimo solubile in acqua, il liquido diventa poco a poco sempre più opalescente. (8) Compt. Rend., 134, 475, 664 (1902).

Per stabilire la rifrazione molecolare della canforilossima, del suo sale sodico e del sale sodico della nitrocanfora, abbiamo operato in soluzione acquosa alla temperatura di 22°, usando un totalreflettometro a semisfera di Abbe di costruzione Zeiss ([9]); con luce di lunghezza di onda corrispondente alla riga D del sodio e dataci da una fiamma a cloruro sodico.

Il potere rifrangente specifico dei tre composti fu calcolato mediante la formula:

$$R_{soluto} = \frac{100}{p} R_{soluzione} - \frac{100 - p}{p} R_{solvente}$$

dove le R indicano i poteri rifrangenti specifici, e p il peso di sostanza sciolta in 100 gr. di soluzione.

Dagli indici di rifrazione n delle soluzioni si ricavò il potere rifrangente con la formula in n^2 di Lorenz e Lorentz.

Ecco i risultati ottenuti:

Canforilossima (soluzione $\frac{N}{10}$; $d = 1,00155$)

Riga	n	R	M (rifrazione molecolare)
D	1,33775	0,30716	60,5499

Sale sodico della canforilossima (soluzione $\frac{N}{10}$; $d = 1,003961$

Riga	n	R	M (rifrazione molecolare)
D	1,33814	0,284139	62,2605

Sale sodico della nitrocanfora (soluzione $\frac{N}{10}$; $d = 1,00351$)

Riga	n	R	M (rifrazione molecolare)
D	1,33810	0.287431	62,9818

CONCLUSIONI.

Le variazioni che col variare della temperatura subiscono le conduttività della canforilossima e del suo sale sodico e quelle che subisce il sale sodico della nitrocanfora dimostrano il carattere di pseudoacido sia per la canforilossima che per la nitrocanfora.

([9]) Questo apparecchio ci fu cortesemente concesso in prestito dal chiarissimo Prof. Pochettino, Direttore dell'Istituto Fisico della R. Università di Torino.

Per le temperature di 25°-30°-35° la conduttività del sale sodico della canforilossima aumenta più rapidamente colla diluizione di quella del sale sodico della nitrocanfora; invece per le temperature di 40°-45°-50° si verifica il fenomeno inverso: ne consegue che il grado di ionizzazione del sale della nitrocanfora è superiore a quello del sale della canforilossima per le prime temperature ed inferiore per le ultime.

Anche la lenta neutralizzazione conferma pei due composti il carattere di pseudoacido; però nel caso della nitrocanfora l'equilibrio è raggiunto in un tempo più breve, il che si accorda col fatto che al disotto di 35° il sale sodico della nitrocanfora ba un grado di ionizzazione più elevato di quello del sale della canforilossima.

I dati rifrattometrici sui sali sodici della canforilossima e della nitrocanfora conducono a valori molto vicini per la rifrazione molecolare; la piccola differenza può essere attribuita alla diversa struttura.

Gli scarti fra i valori delle rifrazioni molecolari calcolati dalle rifrazioni atomiche e quelli trovati sperimentalmente sono di circa 10 unità per tutti e tre i composti ([10]).

Per la canforilossima si verifica la regola di Muller; infatti la differenza fra M_{sale} ed M_{acido} è uguale a 1,7, cioè superiore alla differenza che si constata per gli acidi deboli.

Sottraendo dalla rifrazione molecolare del sale sodico della nitrocanfora la differenza suddetta, si ottiene per la rifrazione molecolare della nitrocanfora il valore di 61,28, il quale, considerate le analogie di comportamento dei due composti, si può ritenere molto prossimo al vero.

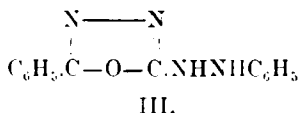
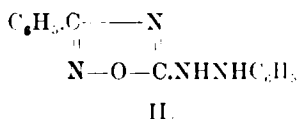
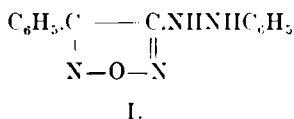
Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1925.

([10]) Ci riserviamo di stabilire come varia l'anomalia coi variare della lunghezza d'onda.

PONZIO G. e PEROLIO G. — Ricerche sulle diossime. - XXVII.

Considerando il comportamento della fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ [1] verso l'ammoniaca e verso l'anilina, mediante le quali si ottengono rispettivamente, per sostituzione dell'atomo di cloro con l'aminogruppo o col gruppo fenilaminico, la β-fenilamino $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ e la β-fenil-fenilamino-gliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ [2], si poteva prevedere che per azione della fenilidrazina dovesse risultare la forma β della fenil-fenilidrazinogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH.NHC_6H_5$.

Le esperienze in proposito, iniziate contemporaneamente alle sopracitate, dimostrano invece che con la fenilidrazina ha luogo una reazione molto complessa per la quale si origina una sostanza che contiene una molecola di acqua in meno della fenil-fenilidrazinogliossima, senza tuttavia essere nè il furazano I, nè l'azossima II, nè l'oxdiazolo III:

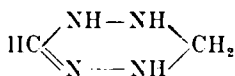
```
C6H5.C ——— C.NHNHC6H5        C6H5.C ——— N
     |       ||                    ||       ||
     N—O—N                          N—O—C.NHNHC6H5
       I.                                II.

                 N ——— N
                 |       |
          C6H5.C—O—C.NHNHC6H5
                   III.
```

che rappresenterebbero i tre possibili prodotti di anidrizzazione, diretta od indiretta, della suddetta gliossima.

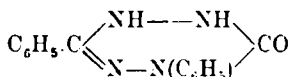
Escludendo, per conseguenza, la formazione intermedia della fenil-fenilidrazinogliossima, abbiamo dovuto concludere che facendo agire la fenilidrazina sulla fenilclorogliossima ha luogo l'eliminazione contemporanea di una molecola di acido cloridrico e di una molecola di acqua

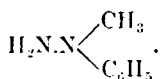
$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl + C_6H_5NH.NH_2 \rightarrow H_2O + HCl + C_{14}H_{12}ON_4$$

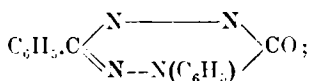
(1) La fenilclorogliossima fu da noi ottenuta due anni fa (Nota VI, questa Gazzetta 53, 31 (1923); v. anche Nota XXIV, questa Gazzetta, 55, 317 (1925); e Z. Bl. 3, 1486 (1923), il che deve essere sfuggito a Rheinboldt e Schmitz-Dumont i quali l'hanno testè ridescritta [Ann., 444, 127 (1925)]. (2) Note VI e VIII; questa Gazzetta, 53, 33 e 309 (1923).

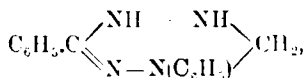
risultando in tal modo un composto il quale sarebbe un derivato della 2,3,4,5-tetraidrotetrazina simmetrica:

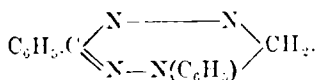
$$HC\left\langle\begin{array}{l}NH-NH\\ N\,-\,-NH\end{array}\right\rangle CH_2$$

e precisamente la 2,6 difenil-3-cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina:

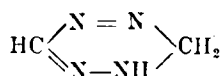
$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH-\!-NH\\ N-N(C_6H_5)\end{array}\right\rangle CO$$

La determinazione di questa formula di struttura ci è riuscita molto difficile, e ci è costata molto tempo, per la assoluta mancanza di punti di riferimento, ed anche ora siamo costretti a riconoscere che manca una prova diretta della nostra interpretazione, la quale è essenzialmente fondata sul comportamento del composto $C_{14}H_{12}ON_4$ verso gli ossidanti e verso i riducenti, e sul fatto che sostituendo la p tolilclorogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ alla fenilclorogliossima, o la p-bromofenilidrazina alla fenilidrazina, le cose procedono in modo perfettamente analogo, mentre vanno diversamente se alla fenilidrazina si sostituisce la metilfenilidrazina asimm.:

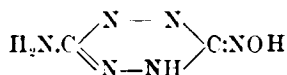
$$H_2N.N\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ C_6H_5\end{array}\right. .$$

Deidrogenando la 2,6-difenil-3-cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina si ottiene la 2,6-difenil-3-cheto-2,3-diidrotetrazina:

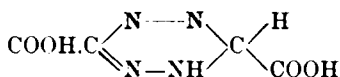
$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}N-\!-\!-\!-\!-N\\ N-\!-N(C_6H_5)\end{array}\right\rangle CO;$$

riducendola energicamente risulta la 2,6-difenil-2,3,4,5-tetraidrotetrazina:

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}NH\quad NH\\ N-N(C_6H_5)\end{array}\right\rangle CH_2,$$

la quale a sua volta ossidata dà la 2,6-difenil-2,3 diidrotetrazina:

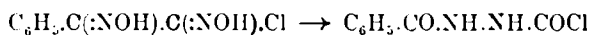
$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}N-\!-\!-\!-\!-N\\ N-N(C_6H_5)\end{array}\right\rangle CH_2.$$

Ora, mentre la 2,3-diidrotetrazina simmetrica:

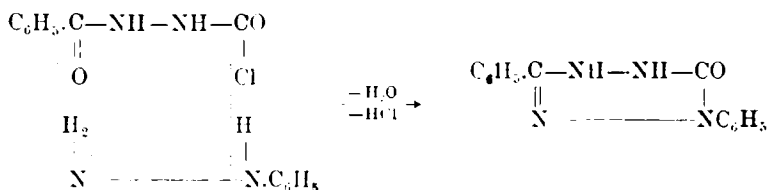
$$HC\begin{smallmatrix}\diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NH \diagup\end{smallmatrix}CH_2$$

non esiste libera, si conosce già qualche altro suo derivato, e p. es. l'1-amino-3-isonitroso-2,3-diidrotetrazina:

$$H_2N.C\begin{smallmatrix}\diagup N - N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NH \diagup\end{smallmatrix}C{:}NOH$$

descritta da Wieland e Bauer [3], e l'acido 2,3-diidrotetrazin-3,6-dicarbonico:

$$COOH.C\begin{smallmatrix}\diagup N - N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - NH \diagup\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$$

studiato da Müller [4] e da Curtius, Darapsky e Müller [5].

Il modo col quale nella reazione fra la fenilclorogliossima e la fenilidrazina si origina il ciclo tetrazinico non è facile a spiegare. Esclusa, per le ragioni già dette la formazione intermedia della fenil-fenilidrazinogliossima, si potrebbe ammettere che dapprima la fenilclorogliossima subisca una doppia trasposizione di Beckmann:

$$C_6H_5.C({:}NOH).C({:}NOH).Cl \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.NH.COCl$$

e che poi la idrazina bisostituita così risultante si condensi con la fenilidrazina con eliminazione di una molecola di acqua ed una di acido cloridrico:

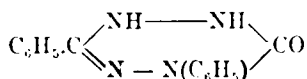
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C - NH - NH - CO \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O \qquad\qquad\qquad\; Cl \\ \quad\;\; H_2 \qquad\qquad\qquad\; H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \quad\;\; N - - - - - - N.C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[-HCl]{-H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5.C - NH - NH - CO \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; N - - - - - - NC_6H_5 \end{array}$$

(3) Ber., 40. 1686 (1907). (4) Ber., 41, 3116 (1908). (5) Ber., 41, 3140 (1908).

ma questa ipotesi non si accorda nè con lo scarso rendimento della reazione (il quale è soltanto il 30 % del teorico) nè col fatto che la stessa 2,6 difenil 3 cheto-2,3,4,5 tetraidrotetrazina si forma pure trattando con fenilidrazina il diacetilderivato della fenilclorogliossima C_6H_5.C(:$NOCOCH_3$).C(:$NOCOCH_3$).Cl, ed, indirettamente, per azione della fenilidrazina sull'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile C_6H_5.C(:NOH).CNO, cosicchè della nuova sintesi dei derivati della tetrazina simmetrica da noi trovata, dovremo ancora occuparci in una prossima Nota.

Osserviamo infine come non soltanto la fenilclorogliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl ma anche il cloroisonitrosoacetofenone C_6H_5.CO.C(:NOH).Cl ha comportamento anormale verso la fenilidrazina, mentre si comporta normalmente coll'anilina. Infatti con questa ultima Rheinboldt e Schmitz-Dumont ([6]) hanno preparato l'anilinoisonitrosoacetofenone (monossima della fenil-fenilaminogliossima) C_6H_5.CO.C(:NOH).NHC_6H_5 mentre con la fenilidrazina noi abbiamo ottenuto benzoilfenilidrazina simm. $C_6H_5CO.NHNHC_6H_5$. Ed in realtà, trattando il cloroisonitrosoacetofenone, sciolto in etere od in acido acetico glaciale, con fenilidrazina, si separa cloridrato di fenilidrazina, e svaporando la soluzione eterea, ovvero diluendo con acqua la soluzione acetica, si ottiene una sostanza che cristallizzata dall'alcool acquoso si presenta in larghe lamine bianche, fusibili a 170° senza decomposizione e che all'analisi e per le proprietà si riconosce per benzoilfenilidrazina.

trov. %:	C 73,74;	H 5,87;	N 13,17.
per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. :	73,58;	5,66;	13,20.

L. - **Fenilclorogliossima.** — Aggiungendo a gr. 5 di fenilclorogliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl polverizzata e sospesa in 30 cc. di alcool, gr. 6 di fenilidrazina (piccolo eccesso su due molecole) ha luogo un notevole autoriscaldamento e mentre la gliossima va sciogliendosi ed il liquido si colora in rosso-bruno, si separa una miscela di cloridrato di fenilidrazina con una nuova sostanza. La reazione, la quale procede in modo analogo impiegando etere invece di alcool, è accompagnata da un leggero sviluppo di bollicine gassose e dura molto tempo, ma la si può accelerare operando, col primo solvente, a 50-60°. Quando è finita si filtra, si lava l'indisciolto con acqua per eliminare il cloridrato di fenilidrazina e si ottengono così gr. 3 3,5 di *2,6-difenil-3-cheto 2,3,4,5-tetraidrotetrazina simm.*:

```
        /NH——————NH\
C6H5.C<              >CO
        \\N — N(C6H5)/
```

([6]) **Ann.**, **444**, 128 (1925).

quasi pura [7]. Cristallizzata dall'alcool o dal benzene si presenta in laminette bianche fusibili a 174-175° senza decomposizione.

trov. %: C 66,66; H 5,05; N 22,23.

per $C_{14}H_{12}ON_4$ calc. : 66,66; 4,72; 22,22.

Criometria in naftalene col depressimetro di Eykmann.

trov.: M 260-264.

per $C_{14}H_{12}ON_4$ calc.: 252.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool e in benzene; solubile a freddo in cloroformio ed in acetone; alquanto solubile nell'etere; quasi insolubile anche a caldo in ligroina.

Non è alterata dall'idrossido di sodio al 20 % neppure per prolungata ebollizione; invece riscaldata con acido cloridrico diluito in apparecchio a ricadere si decompone facilmente in benzonitrile, fenilidrazina ed in un'altra sostanza che finora non abbiamo potuto caratterizzare.

Ha leggere proprietà basiche: infatti si scioglie alquanto a caldo negli acidi minerali diluiti, ma si separa col raffreddamento; inoltre sciolta in etere e trattata con acido cloridrico gassoso dà un cloridrato facilmente idrolizzabile dall'acqua.

La medesima 2,6-difenil-3-cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina risulta per azione della fenilidrazina sulla soluzione eterea del diacetilderivato della fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).Cl$ [8] e si può ottenere filtrando il cloridrato di fenilidrazina, eliminando l'etere e cristallizzando il residuo dall'alcool.

Monoacetilderivato $C_{14}H_{11}ON_4(COCH_3)$. — Si forma trattando la chetotetraidrotetrazina con anidride acetica a freddo ed eliminando l'eccesso di questa in essiccatore a vuoto su idrossido di potassio. Cristallizza dall'alcool in prismi bianchi fusibili a 161° senza decomposizione.

trov. %: C 65,27; H 4,94; N 18,95.

per $C_{16}H_{14}O_2N_4$ calc. : 65,30; 4,78; 19,03.

È quasi insolubile in etere; solubile a freddo in cloroformio ed acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo in benzene; molto a caldo e meno a freddo in alcool; insolubile in ligroina anche bollente.

Idrolizzato con idrossido di sodio diluito ridà la chetotetraidrotetrazina da cui deriva; riscaldato con anidride acetica si trasforma nel diacetilderivato seguente.

Diacetilderivato $C_{14}H_{10}ON_4(COCH_3)_2$. — Si ottiene riscaldando alla ebollizione la chetotetraidrotetrazina con anidride acetica in presenza

(7) Un altro po' si può avere diluendo con acqua il filtrato alcoolico. (8) Nota VI, questa Gazzetta, 53, 32 (1923).

di acetato sodico fuso e cristallizza dall'alcool in lunghi aghi bianchi fusibili a 174° senza decomposizione.

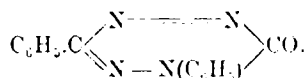
trov. %: N 16,82.

per $C_{18}H_{16}O_3N_4$ calc. : 16,66.

È quasi insolubile a freddo in etere; solubile a freddo in benzene e cloroformio; molto a caldo e poco a freddo in acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed in ligroina.

Riscaldato con idrossido di sodio diluito ed un po' di alcool subisce facilmente l'idrolisi e ridà la chetotetraidrotetrazina da cui deriva, la quale ha il medesimo punto di fusione ma forma cristallina assolutamente diversa.

2,6-difenil-3 cheto-2,3-diidrotetrazina simm.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N = = = N\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N(C_6H_5)\diagup\end{matrix}CO.$$

Precipita trattando con anidride cromica la chetotetraidrotetrazina sciolta a caldo in acido acetico al 50 %. Purificata per lavatura con alcool bollente e cristallizzata dal benzene si presenta in prismetti aranciati fusibili a 264-265° senza decomposizione.

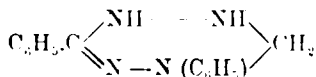
trov. %: N 22,63.

per $C_{14}H_{10}ON_4$ calc. : 22,40.

E' quasi insolubile anche a caldo in etere, alcool, acetone, ligroina; solubile a freddo in cloroformio; poco a caldo e pochissimo a freddo in benzene.

E' molto resistente all'azione degli acidi e delle basi; ridotto con precauzione mediante zinco ed acido acetico ridà la chetotetraidrotetrazina da cui deriva (¹).

2,6-difenil-2,3,4,5-tetraidrotetrazina simm.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH - NH\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N(C_6H_5)\diagup\end{matrix}CH_2$$

Per ottenerla conviene sciogliere la 2,6-difenil-3-cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina in acido acetico glaciale, addizionare poco a poco, durante parecchie ore, polvere di zinco alla soluzione mantenuta bollente, ver-

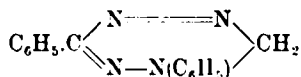
(¹) Una riduzione troppo prolungata agirebbe anche su questa nel modo che diremo tosto.

sare in acqua, sciogliere in etere la sostanza che precipita e trattarla con acido cloridrico etereo. Dal cloridrato della difeniltetraidrotetrazina si mette questa in libertà per semplice trattamento con acqua e quindi si cristallizza dagli eteri di petrolio. Si presenta in laminette paglierine fusibili a 86° senza decomposizione.

trov. %: C 70,42; H 5,70; N 23,66.
per $C_{14}H_{14}N_4$ calc. : 70,58; 5,88; 23,52.

E' solubile a freddo negli ordinari solventi organici, eccetto gli eteri di petrolio e la ligroina, nei quali è molto solubile a caldo e poco a freddo. Può formare un cloridrato insolubile in etere ma facilmente idrolizzabile dall'acqna.

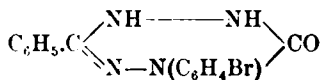
2,6-difenil-2,3-diidrotetrazina simm.

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown N - N(C_6H_5) \diagup \end{matrix} CH_2$$

Precipita trattando con anidride cromica la tetraidrotetrazina sciolta a caldo in acido acetico glaciale addizionato di un po' di acqua. Lavata con alcool bollente e cristallizzata dal benzene si ottiene in prismetti giallo-aranciato fusibili a 238-239° senza decomposizione.

trov. %: N 23,52.
per $C_{14}H_{12}N_4$ calc. : 23,72.

E' quasi insolubile anche a caldo in alcool, acetone, etere; pochissimo solubile nella ligroina bollente; poco a caldo e meno a freddo in cloroformio e benzene.

6-fenil-2-p-bromofenil-3 cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina simm.

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown N - N(C_6H_4Br) \diagup \end{matrix} CO$$

Si prepara dalla fenilclorogliossima in modo analogo alla difenilchetotetraidrotetrazina, sostituendo alla fenilidrazina la p-bromofenilidrazina e procedendo come è stato già detto. Cristallizzata dall'alcool si presenta in lunghi aghi bianchi o leggermente paglierini fusibili a 189-190° senza decomposizione.

trov. %: N 16,79.
per $C_{14}H_{11}ON_4Br$ calc. : 16,91.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, benzene, cloroformio, acetone; quasi insolubile in etere ed in ligroina.

Riscaldata con anidride acetica dà un *diacetilderivato* $C_{14}H_9ON_4Br(COCH_3)_2$ che cristallizza dall'alcool in laminette paglierine fusibili a 169-170°.

trov. %: N 13,62.

per $C_{18}H_{15}O_3N_4Br$ calc. : 13,49.

E' molto solubile a caldo e discretamente a freddo in alcool e benzene; solubile a freddo in cloroformio ed acetone; quasi insolubile in etere e in ligroina.

Idrolizzato con idrossido di sodio ridà la tetraidrotetrazina da cui deriva.

LI. - **p-tolilclorogliossima** $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).Cl$. — Si ottiene dalla β p tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).H$ preparata secondo le indicazioni di Avogadro ([10]), sospendendola, finemente polverizzata, in clorolormio anidro ed assoggettandola all'azione di una corrente di cloro secco fino a saturazione. Raccolta dopo qualche ora e cristallizzata dall'etere si presenta in prismetti bianchi fusibili a 201° con decomposizione, ma ingiallendo e rammollendo già un po' prima.

trov. %: N 13,28.

per $C_9H_9O_2N_2Cl$ calc. : 13,18.

É discretamente solubile a caldo e poco a freddo in etere; quasi insolubile anche a caldo in benzene, cloroformio, ligroina; solubile a freddo in alcool ed in acetone.

Sale di nichel $(C_9H_8O_2N_2Cl)_2Ni$. — Si separa lentamente in cristalli di colore rosso aranciato della soluzione eterea della p-tolilclorogliossima agitandola con soluzione acquosa di acetato di nichel. Riscaldato si decompone annerendo verso 180° senza fondere.

trov. %: N 11,51.

per $C_{18}H_{16}O_4N_4Cl_2Ni$ calc. : 11,62.

E' insolubile nei comuni solventi organici, salvo che nel benzene, nel quale si scioglie un po' a caldo, cristallizzando poi col raffreddamento.

Diacetilderivato $CH_3.C_6H_4.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3)Cl$. — Si forma sciogliendo a freddo la p tolilclorogliossima in anidride acetica e cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 95° senza decomposizione.

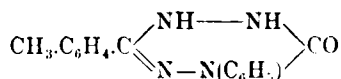
trov. %: N 9,76.

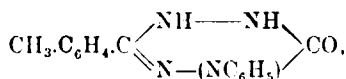
per $C_{13}H_{13}O_4N_2Cl$ calc. : 9,78.

E' poco solubile in etere; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool; solubile a freddo in acetone cloroformio e benzene; poco solubile a caldo e quasi affatto a freddo in ligroina.

([10]) **Nota XIII, questa Gazzetta, 53**, 698 (1923).

2-fenil-6 p tolil-3-cheto-2,3,4,5-tetraidrotetrazina simm.

$$CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix} \diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown N - N(C_6H_5) \diagup \end{matrix}CO$$

Si prepara trattando gr. 5 di p-tolilclorogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ finamente polverizzati e sospesi in 30 cc. di alcool, con gr. 6 di fenilidrazina (piccolo eccesso su due molecole). Ha luogo un leggero autoriscaldamento, e mentre la sostanza si scioglie con sviluppo di bollicine gassose, si separa una miscela di cloridrato di fenilidrazina e di chetotetraidrotetrazina. Completata la reazione, la quale procede più sollecita se si scalda a 50-60°, si filtra, si tratta con acqua per eliminare il cloridrato di fenilidrazina, e la *2-fenil-6 p-tolil-3 cheto 2,3,4,5-tetraidrotetrazina :*

$$CH_3.C_6H_4.C\begin{matrix} \diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown N - (NC_6H_5) \diagup \end{matrix}CO,$$

che rimane indisciolta ed è quasi pura, si cristallizza dall'alcool, ottenendola così in aghetti bianchi fusibili a 190-191° senza decomposizione.

trov. %: N 21,25.

per $C_{15}H_{14}ON_4$ calc. : 21,05.

E' poco solubile in etere; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, benzene ed acetone; solubile a freddo in cloroformio; quasi insolubile anche a caldo in ligroina.

Non si altera se scaldata con idrossido di sodio al 20 %; è invece facilmente decomposta dall'acido cloridrico diluito il quale all'ebollizione dà origine a p tolunitrile, a fenilidrazina e ad un'altra sostanza che non abbiamo potuto identificare.

La medesima chetotetraidrotetrazina risulta anche dal diacetilderivato della p-tolilclorogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).Cl$ trattandolo in soluzione eterea con fenilidrazina, e si isola in modo analogo a quello detto sopra.

Diacetilderivato $C_{15}H_{12}ON_4(COCH_3)_2$. — Si ottiene per azione della anidride acetica a caldo sulla chetotetraidrotetrazina e cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi fusibili a 170° senza decomposizione.

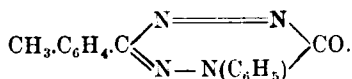
trov. %: N 16,03.

per $C_{19}H_{18}O_3N_4$ calc. : 16,00.

E' poco solubile in etere; solubile a freddo in benzene e cloroformio; molto a caldo e meno a freddo in acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo in alcool; quasi insolubile in ligroina anche bollente.

Riscaldato con idrossido di sodio diluito subisce facilmente l'idrolisi e ridà la chetotetraidrotetrazina da cui deriva.

2-fenil-6-p-tolil-3-cheto-2,3-diidrotetrazina simm.

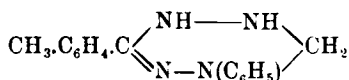
$$CH_3.C_6H_4.C\langle\begin{matrix} N = N \\ N - N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle CO.$$

Precipita addizionando una soluzione acquosa concentrata di anidride cromica alla soluzione della chetotetraidrotetrazina in acido acetico concentrato e caldo. Lavato con alcool e cristallizzato dal benzene si presenta in laminette giallo-aranciate fusibili a 265° senza decomposizione.

trov. %: N 21,07.

per $C_{15}H_{12}ON_4$ calc. : 21,21.

E' discretamente solubile a caldo e meno a freddo in benzene e cloroformio; quasi insolubile anche a caldo negli altri comuni solventi organici.

2-fenil-6-p-tolil-2,3,4,5-tetraidrotetrazina simm.

$$CH_3.C_6H_4.C\langle\begin{matrix} NH - NH \\ N - N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle CH_2$$

Per prepararla si scioglie la chetotetraidrotetrazina in acido acetico glaciale bollente, si addiziona poco a poco e durante parecchie ore polvere di zinco, quindi si versa in acqua. La sostanza che precipita si raccoglie su filtro si riscalda con acido acetico al 50 %, si filtra, si basifica il filtrato con idrossido di ammonio, ed isolata in tal modo la fenil-p-tolil-tetraidrotetrazina la si cristallizza dagli eteri di petrolio. Si presenta allora in splendidi aghi prismatici giallognoli fusibili a 104° senza decomposizione.

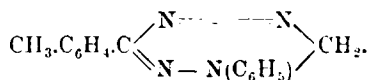
trov. %: N 22,55.

per $C_{15}H_{16}N_4$ calc. : 22,22.

E' solubile a freddo nei comuni solventi organici, salvo nella ligroina e negli eteri di petrolio, ove è molto solubile a caldo e poco a freddo.

Ha leggera funzione basica e dà un cloridrato insolubile in etere; ed un acetato il quale cristallizza in grossi aghi bianchi per raffreddamento della sua soluzione in acido acetico al 50 %. Ambedue i sali sono però facilmente idrolizzati dall'acqua.

2 fenil-6-p-tolil 2,3-diidrotetrazina simm.

$$CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{N=\!=\!=\!=N}_{N-N(C_6H_5)}\rangle CH_2.$$

Si separa trattando la soluzione calda della tetraidrotetrazina in acido acetico glaciale con anidride cromica sciolta in poca acqua. Lavata con alcool bollente e cristallizzata dal benzene costituisce aghetti aranciati fusibili a 259° senza decomposizione.

trov. %: N 22,29.

per $C_{15}H_{14}N_4$ calc. : 22,40.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzene e cloroformio; quasi insolubile anche a caldo in alcool, etere, acetone, benzene e ligroina.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1925.

PONZIO G. — Ricerche sulle diossime. - XXVIII.

Come ho più volte accennato nelle precedenti Note, sto da tempo occupandomi dei cosidetti ***perossidi di gliossime*** ed in special modo dei ***perossidi*** della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$, della metilfenilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$, della metilbenzoilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5$, e della dibenzoilgliossima $C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5$, alcuni dei quali ottenuti per la prima volta da me e gli altri da me preparati con metodi nuovi. I risultati delle mie ricerche sistematiche su detto argomento mi hanno portato in questi ultimi anni alla conoscenza di un grande numero di fatti e di reazioni i quali collegano tra di loro in un modo non ancora previsto i suddetti ***perossidi***; e sarebbe stata mia intenzione di pubblicare fra non molto uno studio di insieme il più completo possibile. Ma la recente comparsa di una interessante memoria di Meisenheimer, Lange e Lamparter [1] mi costringe ad anticipare nella presente Nota l'esposizione di quella parte del mio lavoro che riguarda il ***perossido della β-fenilgliossima***.

Secondo la teoria di Hantzsch e Werner sulla isomeria geometrica delle diossime, le gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$ dovrebbero esistere

[1] Ann., **444**, 94 (1925).

in quattro forme, le quali tuttavia non si erano in nessun caso mai potute isolare ([2]). Meisenheimer, Lange e Lamparter (loc. cit.) le hanno ora, per la prima volta, ottenute dal p-metossibenzile (fenil-p-anisildichetone) $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4OCH_3$, ma l'esistenza di quattro diossime $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$, non è, secondo il mio modo di vedere, sufficiente per dimostrare che detta teoria sia valida per tutte le diossime, e, per esempio, per la metilbenzoilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5$ e per la fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$.

Infatti deidrogenando mediante il tetrossido di azoto la forma α (p. f. 135°) della metilbenzoilgliossima io ho ottenuto l'α-ossimino-β-pseudonitrol-γ-cheto-fenilbutano $CH_3.C(:NOH).C(:N_2O_3).CO.C_6H_5$ e dalla forma β (p. f. 193°) il *metilbenzoilperossido* $CH_3.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$ ([3]); così pure facendo agire il suddetto reattivo sulla α-fenilgliossima (p. f. 168°) ho ottenuto l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(NOH).CNO$ e dalla forma β (p. f. 180°) il *fenilnitroperossido* $C_6H_5.(C_2N_2O_2).NO_2$ ([4]); il che non si può spiegare con l'ipotesi dell'isomeria geometrica delle diossime, ma soltanto ammettendo, come io ho fatto, che in quelle forme delle gliossime da me distinte col prefisso α i due ossiminogruppi >NOH non siano *equivalenti*, cioè non abbiano la medesima struttura.

Ma ciò che in special modo mi interessa, perchè si connette direttamente con i miei lavori in corso, è il fatto trovato da Meisenheimer, Lange e Lamparter dell'esistenza di due differenti *perossidi* $C_6H_5.(C_2N_2O_2).C_6H_4OCH_3$ ottenibili rispettivamente dalla γ e dalla δ-metossibenzildiossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$ col mio metodo dell'ipoclorito sodico ([5]).

A detti due perossidi gli Autori attribuiscono le formole di struttura di fenilanisilfurossani

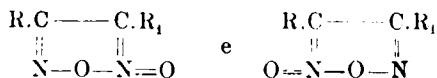
```
C6H5.C———C.C6H4OCH3          C6H5.C ———C.C6H4OCH3
     ||    ||           e          |      ||
     N—O—N=O                     O=N—O—N
```

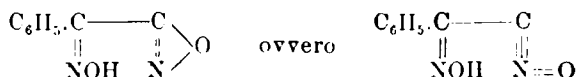
corrispondenti a quelli delle due diossime da cui derivano

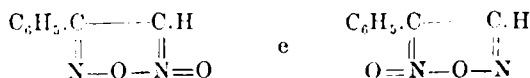
```
C6H5.C———C.C6H4OCH3          C6H5.C———C.C6H4OCH3
     ||    ||           e         ||     ||
    NOH   NOH                    HON    HON
```

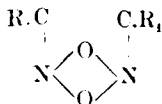
([2]) Esistono bensì quattro diossime del canfochinone, ma questo non è un vero α-dichetone. ([3]) Note III e IV, questa Gazzetta, 52, II, 145 (1922) e 53, 15 (1923). ([4]) Note VI, 53, 25; IX, id., 311; X, id., 318; XI, id., 379; XII, id., 507 (1923). ([5]) Questa Gazzetta, 36, II, 101 (1906).

venendo in tal modo a confermare la formula *furossanica* di Wieland e Semper (6) la quale pei *perossidi* $R.(C_2N_2O_2).R_1$ lascia prevedere l'esistenza di due isomeri

$$\begin{matrix} R.C & — & C.R_1 \\ \| & & \| \\ N—O & — & N{=}O \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} R.C & — & C.R_1 \\ \| & & \| \\ O{=}N & —O— & N \end{matrix}$$

I risultati delle esperienze di Meisenheimer, Lange e Lamparter sono indubbiamente d'accordo con le idee di Wieland sulla struttura dei *perossidi* delle gliossime, ma non permettono affatto di concludere che *tutti i perossidi* siano *furossani*. Ed in realtà io ho già dimostrato che il cosidetto *perossido* della α-fenilgliossima è l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile

$$\begin{matrix} C_6H_5.C & — & C \\ \| & & \| \\ NOH & & N \end{matrix}\!\!>O \quad ovvero \quad \begin{matrix} C_6H_5.C & — & C \\ \| & & \||| \\ NOH & & N{=}O \end{matrix}$$

esistente, in base alla struttura da me attribuitagli, in una sola forma, e non in due, come Wieland (7) aveva ammesso ritenendolo fenilfurossano

$$\begin{matrix} C_6H_5.C & — & C.H \\ \| & & \| \\ N—O & — & N{=}O \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} C_6H_5.C & — & C.H \\ \| & & \| \\ O{=}N & —O— & N \end{matrix}$$

Inoltre, per quanto ho esposto nella Nota XVIII (8), e per quanto esporrò nella XXIX di prossima pubblicazione, la mia formola di nitrilossido è valida per tutti i *perossidi* che si ottengono dalle forme α delle gliossime R.C(:NOH).C(:NOH).H ; mentre, evidentemente, non è applicabile ai *perossidi* derivanti dalle gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$ ove R_1 non è H. Per alcuni di questi ultimi, allo stato attuale della questione, può essere accettata la formola furossanica di Wieland, per altri la formola di Green e Rowe (9)

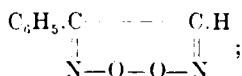
$$\begin{matrix} R.C & & C.R_1 \\ | & & | \\ N & \langle {}^{O}_{O} \rangle & N \end{matrix}$$

malgrado che esse non spieghino il fatto da me trovato, ed al quale accenno in via preliminare, dell'esistenza di due *perossidi* $C_6H_5CO.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$ della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).COC_6H_5$.

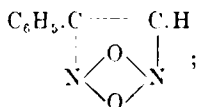
(6) Ann., **358**. 36 (1907). (7) Ann., **424**.107 (1921). (8) Questa Gazzetta, **53**, 824 (1923). (9) Chem. Soc., **103**. 897 e 2023 (1914).

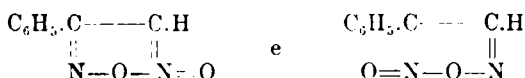
Tornando ora alla fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ soggiungo che per deidrogenazione della forma β (p. f. 180°) con acido nitrico diluito ho ottenuto un *perossido* $C_6H_5.(C_2N_2O_2).H$ affatto diverso in tutte le sue proprietà chimiche dall'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile, il quale risulta dalla deidrogenazione della forma α (p. f. 168°). Infatti mentre l'ossido dell'ossima del cianuro di benzoile si decompone per riscaldamento con acqua; dà idrossilamina per ebollizione con acido cloridrico al 20 %; è ridotto con zinco ed acido acetico nell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CN$; è acetilabile; ha proprietà additive verso l'ammoniaca e l'anilina [10]; il *perossido* della β-fenilgliossima non si altera per azione dell'acqua bollente, anzi è volatile col vapore di questa; riscaldato in tubo chiuso a 120° con acido cloridrico concentrato non subisce alcun cambiamento, ma soltanto a 160° si decompone in acido benzoico e in ammoniaca; ridotto con zinco ed acido acetico ridà la β-fenilgliossima (p. f. 180°) da cui deriva; non è acetilabile, e non può addizionare nè ammoniaca nè anilina.

Di questo nuovo *perossido* dò un breve cenno più avanti, riservandomi di completarne lo studio nel lavoro di insieme che sto ultimando sui composti elencati al principio di questa Nota, e mi limito per ora alle seguenti considerazioni.

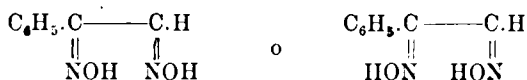
Adottando la formola di Scholl [11] il *perossido* della β-fenilgliossima sarebbe

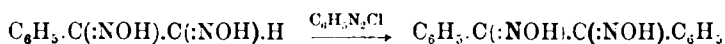
```
C6H5.C ----- C.H
     ||      ||     ;
     N—O—O—N
```

adottando la formula di Green e Rowe (loc. cit.) sarebbe

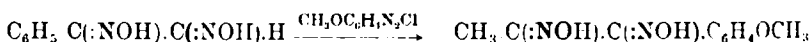
```
C6H5.C ---- C.H
     |   O   |
     N <   > N     ;
         O
```

adottando la formula furossanica di Wieland e Semper (loc. cit.) esso potrebbe avere l'una o l'altra delle seguenti strutture

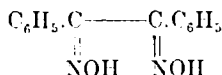
```
C6H5.C ------ C.H              C6H5.C ---- C.H
     ||       ||        e                   ||
     N—O—N=O                   O=N—O—N
```

[10] Note XI e XII, questa Gazzetta, 53, 379 e 507 (1923). [11] Ber., 23, 3503 (1890).

In questo ultimo caso, e rifacendo all'inverso il ragionamento col quale Meisenheimer, Lange e Lamparter (loc. cit.) hanno dedotto dalle configurazioni della γ e della δ-metossibenzildiossima le formole dei rispettivi *perossidi*, si concluderebbe che alla β-fenilgliossima (dalla quale il mio nuovo *perossido* deriva e nella quale esso è riducibile) spetta una delle due seguenti configurazioni

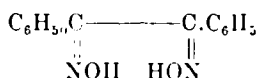
$$\begin{array}{cc} C_6H_5.C & \text{——}C.H \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{cc} C_6H_5.C & \text{——}C.H \\ \| & \| \\ HON & HON \end{array}$$

Ma io ho già dimostrato nella Nota XI [12] che la β-fenilgliossima è trasformata dal cloruro difenildiazonio nella α-benzildiossima (p. f. 237°)

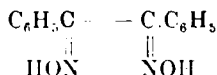
$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H \xrightarrow{C_6H_5N_2Cl} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$$

da me considerata come forma β della difenilgliossima perchè ha di comune con la β-fenilgliossima (p. f. 180°), e colle altre forme β delle mie gliossime, la proprietà di formare un sale complesso di nichel insolubile nell'acido acetico diluito. Inoltre, come risulta dalla Nota XVI [13], la stessa β-fenilgliossima è trasformata dal cloruro di p-metossifenildiazonio nella β-fenil-p-anisilgliossima

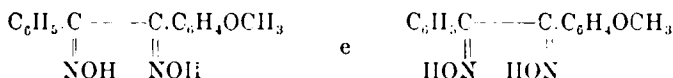
$$C_6H_5\ C(:NOH).C(:NOH).H \xrightarrow{CH_3OC_6H_4N_2Cl} CH_3\ C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$$

e la mia β-fenil-p-anisilgliossima non è altro che la α-metossibenzildiossima di Meisenheimer, Lange e Lamparter [14]. Per conseguenza alla α-benzildiossima (p. f. 237°) si dovrebbe attribuire la configurazione amfi

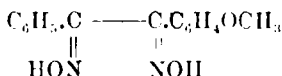
$$\begin{array}{cc} C_6H_5.C & \text{——}C.C_6H_5 \\ \| & \| \\ NOH & NOH \end{array}$$

(12) Questa Gazzetta, 53, 311 (1923). (13) Questa Gazzetta, 53, 813 (1923).
(14) Il punto di fusione da me dato a questo composto (223°) è più alto di quello (206°-207°) trovato dai citati Autori, ai quali è certo sfuggita la mia Nota XVI, questa Gazzetta, 53, 817 (1923) e Z. Bl., 1924, II, 2344. Però io sono sicuro dell'esattezza dei miei risultati, sia perchè lo stesso punto di fusione lo presenta la diossima riottenuta dal suo sale di nichel, ovvero dal suo dibenzolderivato per idrolisi; sia perchè nella mia reazione non si forma che una sola diossima, mentre nella reazione di Meisenheimer, Lange e Lamparter se ne formano contemporaneamente due, di cui una fusibile a 176° e difficile da eliminare.

mentre Hantzsch e Werner le hanno attribuita la configurazione sin

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{———} & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{array}$$

e Meisenheimer ([15]) la configurazione anti

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{array}$$

ed alla β-fenil-p-anisilgliossima (α-metossibenzildiossima) (p. f. 223°) una delle due configurazioni amfi

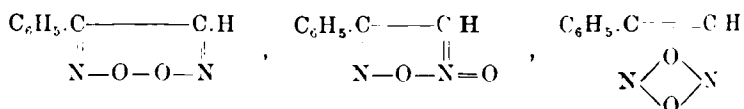
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ HON & & HON \end{array}$$

mentre Meisenheimer, Lange e Lamparter le attribuiscono la configurazione anti

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{array}$$

In conclusione, almeno per la α-benzildiossima (p. f. 237°) si dovrebbe cambiare per la ennesima volta la configurazione ed attribuirle, cosa che non è mai finora stata fatta da nessuno, una configurazione amfi!

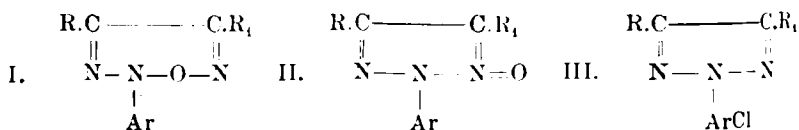
Tenendo poi presente che le tre diossime del benzile danno il medesimo *perossido*, e che dalle altre due diossime α e β del metossibenzile Meisenheimer, Lange e Lamparter hanno ottenuto una miscela degli stessi due *perossidi* risultanti dalle diossime γ e δ, credo non si possa far a meno di concludere che la struttura dei *perossidi* non è affatto in rapporto con la struttura delle diossime *considerate queste come isomeri geometrici*. Per contro, ammettendo, come io ho fatto, che p. es. le due fenilgliossime differiscano fra di loro per la struttura degli ossiminogruppi, si spiega facilmente come il *perossido* della forma α debba avere proprietà differenti da quelle del *perossido* della forma β. Per il primo non ho alcuna ragione di cambiare la mia formola di ossido dell'ossima del cianuro di benzoile C_6H_5 C(:NOH).CNO; per il se-

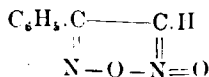
([15]) Ber., 54, 3206 (1921).

condo è certo che nè la formola di Scholl I, nè quella di Wieland II, nè quella di Green e Rowe III

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.H \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-O-O-N \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.H \\ \qquad\qquad \| \\ N-O-N=O \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.H \\ N\langle {}^{O}_{O} \rangle N \end{array}$$

sono completamente soddisfacenti.

Voglio in ultimo accennare, pur riservandomi di ritornare sull'argomento, all'analogia esistente fra i prodotti di deidrogenazione delle gliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R_1$ ed i prodotti di deidrogenazione delle idrazossime $R.C(:NOH).C(:N.NHAr).R_1$. A questi ultimi, da me ottenuti molti anni fa ([16]), io avevo dapprima attribuita la struttura I, cambiata poi in quella di endossipirrodiazoli II sopratutto perchè riscaldati in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato perdono l'atomo di ossigeno e si trasformano in p-cloroderivati dei pirrodiazoli III

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} R.C\text{———}C.R_1 \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-N-O-N \\ | \\ Ar \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} R.C\text{———}C.R_1 \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-N-N=O \\ | \\ Ar \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} R.C\text{———}C.R_1 \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-N-N \\ | \\ ArCl \end{array}$$

Ora il fatto che il mio nuovo *perossido* $C_6H_5.(C_2N_2O_2).H$ è stabile verso l'acido cloridrico concentrato, anche ad elevata temperatura, sarebbe, secondo il mio modo di vedere in contrasto con la formola di N-ossido del fenilfurazano (fenilfurossano)

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.H \\ \| \qquad\qquad \| \\ N-O-N=O \end{array}$$

nella quale esiste, come negli endossipirrodiazoli suaccennati, un atomo di ossigeno extranucleare.

LII. – **Perossido della β-fenilgliossima.** — Gr. 5 di β-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$, p. f. 180°, finamente polverizzati, si introducono in un pallone da un litro contenente 50 cc. di acido nitrico 4 N, per il che si inizia tosto un debole sviluppo di composti nitrosi, il quale prosegue per qualche tempo senza sensibile aumento di temperatura. Dopo 24 ore si aggiunge acqua e si distilla onde separare l'a-

([16]) Questa Gazzetta, **28**, I, 173 (1898); **29**, I, 277, 283, 349 (1899); **30**, II, 459 (1900); **31**, II, 413 (1901) e **38**, II, 522 (1908).

cido p-nitrobenzoico ed un po' di resina, non volatili, dal *perossido della β-fenilgliossima* $C_6H_5.(C_2N_2O_2)H$, volatile col vapore. Rendimento gr. 2·2,5.

Cristallizzato dall'alcool si presenta in lamine bianche fusibile a 108° senza decomposizione.

trov. %: C 59,08; H 3,92; N 17,23.

per $C_8H_6O_2N_2$ calc. : 59,25; 3,70; 17,28.

Criometria in acido acetico:

trov. : M 154.

per $C_8H_6O_2N_2$ calc.: 162.

E' poco solubile in etere; solubile a freddo in acetone, benzene, cloroformio; discretamente a caldo poco a freddo in alcool ed in ligroina.

E' quasi insolubile nell'acqua fredda un po' solubile nell'acqua bollente dalla quale si separa col raffreddamento in lunghi aghi; più solubile nell'acido cloridrico e nitrico diluiti.

Non reagisce a freddo nè con anidride acetica, nè con anilina, nè con fenilidrazina, nè coll'acido solforico concentrato d=1,84 nel quale si scioglie per leggero riscaldamento e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

L'acido nitrico d=1,4 non lo altera alla temperatura ordinaria, ma a caldo lo trasforma in acido p-nitrobenzoico.

Riscaldato in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato d=1,19 non subisce alcun cambiamento fino a 120°, e soltanto a 160° si decompone in acido benzoico ed ammoniaca.

Ridotto con polvere di zinco ed acido acetico, col metodo di Angeli, dà β-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ la quale isolata sotto forma di sale di nichel o di rame si presenta in laminette fusibili a 180°.

Trattato in soluzione eterea con tetrossido di azoto rimane inalterato, il che dimostra come la formazione del fenilnitroperossido $C_6H_5.(C_2N_2O_2).NO_2$ da me riscontrato facendo agire il suddetto reattivo sulla β-fenilgliossima [17] sia preceduta dalla formazione della fenilnitrogliossima $C_6H_5.C(:NOH),C(:NOH).NO_2$ la quale viene successivamente deidrogenata.

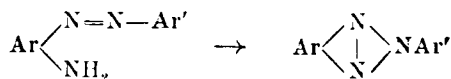
Secondo Behrend e Schmitz [18] il metilnitroperossido $CH_3.(C_2N_2O_2).NO_2$ si origina in modo analogo dalla metilnitrogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NO_2$.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1925.

(17) Nota VI, questa Gazzetta, **53**, 25 (1923). (18) Ann., **277**, 320 (1893).

CRIPPA G. B. — Processi pirogenici nella trasformazione degli o-aminoazocomposti in triazoli.

I 2-N-ariltriazoli si ottengono, come è noto, dai corrispondenti o aminoazocomposti per chiusura dell'anello eterociclico a 3 atomi di azoto secondo lo schema:

$$Ar\langle{}^{N=N-Ar'}_{NH_2} \quad \rightarrow \quad Ar\langle{}^{N}_{N}\rangle NAr'$$

A questo risultato si giunge in diversi modi, sia con processi di ossidazione propriamente detta, come nel metodo di Zinke ([1]) dove l'azione ossidante è data dall'anidride cromica, sia con processi dove non si ha nessun apporto di ossigeno, ma il cui risultato è tuttavia una disidrogenazione che permette la formazione del nucleo triazolico.

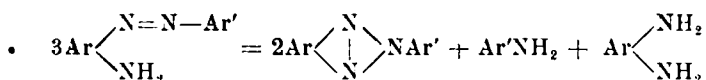
Fra i vari metodi di preparazione degli ariltriazoli quello sommariamente indicato da un brevetto della Chemische fabrik Griesheim-Elektron ([2]), e che consiste nel far bollire le soluzioni in nitrobenzolo degli o aminoazocomposti in presenza di polvere di rame o di ferro, fu preso in esame da me allo scopo pratico di sostituire il nitrobenzolo con altro corpo qualora non ne fosse risultata specifica la sua azione. Mentre raggiungevo questo intento ho avuto modo di spiegare il meccanismo della trasformazione facendo riferimento all'azione del calore sugli o-aminoazocomposti.

Lo studio venne condotto assoggettando ad ebollizione, con piccole quantità di polvere di rame, soluzioni di alcune arilazo-β-naftilamine in liquidi scelti a punto di ebollizione differente per avere una scala di temperature nel riscaldamento dell'o-aminoazocomposto e si pervenne ad ottenere, quando il regolare andamento non fu turbato dalla presenza di gruppi funzionali, in tutti i casi, al di sopra di 155°, i corrispondenti triazoli. L'esame del tempo impiegato nella trasformazione dell'o-aminoazocomposto in triazolo condusse alla osservazione che la velocità di reazione dipende dalla temperatura a cui bolle il solvente impiegato, ciò che indica trovarsi in presenza di un fenomeno d'ordine

([1]) Ber., 18, 3135 (1885). ([2]) D. R. P. 273443 (1-3-1913); C [1] 1718 (1914).

catalitico. L'uso del ferro in luogo del rame non sposta sensibilmente il tempo necessario al compiersi della trasformazione, se non nel senso, per temperature meno elevate, di una minore attitudine accelerante in confronto al rame. A temperature inferiori a quella di ebollizione del terebene (155°) con l'impiego del rame come catalizzatore, od a quella di ebollizione dell'anilina (184°) qualora si impieghi il ferro, ancorchè non si escluda la possibilità di formazione del triazolo, non fu possibile averne quantità apprezzabili in un tempo relativamente approssimato agli altri casi.

Il fatto di ottenere il triazolo dai diversi solventi, sperimentati in analoghe condizioni a quelle in cui avviene la trasformazione mediante l'uso del nitrobenzolo, mi ha facilmente indotto a porre in dubbio che al nitrobenzolo fosse riservata un'azione ossidante come si verifica ad es. nella reazione di Skraup per la sintesi della chinolina e mi ha mosso a cercare una spiegazione estranea alla presenza del nitrobenzolo e comprensiva di tutti i casi in cui il triazolo si forma da soluzioni in liquidi che non possono in alcun modo considerarsi come mezzi ossidanti. Ora l'esame dei prodotti che accompagnano la formazione del triazolo permette di interpretare la trasformazione facendo riferimento alla reazione pirogenica di G. Charrier [3] secondo la quale gli o-aminoazocomposti scaldati verso i 300° si decompongono in triazolo, amina primaria e o-diamina:

$$3Ar\langle{}^{N=N-Ar'}_{NH_2} = 2Ar\langle{}^{N}_{N}\rangle NAr' + Ar'NH_2 + Ar\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

dove cioè due molecole dell'o-aminoazocomposto sono trasformate a spese di una molecola dell'azoderivato stesso. La presenza dell'amina primaria venne cercata ed accertata, oltre che nel caso in cui fu impiegato come solvente il nitrobenzolo, in tutti gli altri, eccetto, naturalmente quelli dove il radicale funzionale viene importato dal solvente stesso. L'o-diamina fu riscontrata e facilmente isolata nelle preparazioni ottenute facendo uso dell'olio di vaselina nel quale la formazione del triazolo ha luogo in brevissimo tempo, mentre non è riscontrabile negli altri casi in cui la reazione ha un decorso lento. Ciò si deve porre in relazione a trasformazioni che subisce l'o-diamina per effetto del prolungato riscaldamento e probabilmente dovute alla formazione di raggruppamenti a carattere naftazinico con eliminazione di ammoniaca e

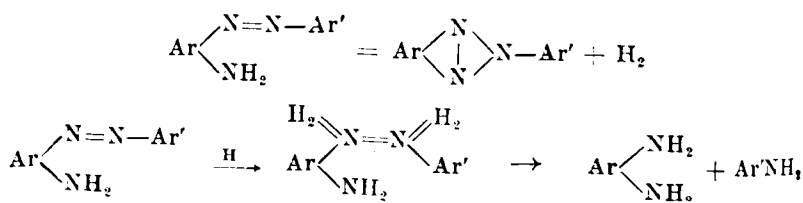
(3) Questa Gazzetta, **40**, II, 132 (1910).

anche a combinazioni secondarie dove entra in azione il solvente stesso dando luogo, sempre con sviluppo di ammoniaca, a sostanze per diversi caratteri riferibili alle safranine, insieme di reazioni sulle o-diamine che è oggetto di ulteriori ricerche che ho in corso.

Dimostrato l'andamento della reazione, il meccanismo della trasformazione si può interpretare richiamandosi al tipo delle così dette ossidazioni senza ossigeno. Qui una molecola dello stesso amino-azocomposto scindendosi, accoglie l'ossigeno che si libera nell'atto in cui si chiude l'anello triazolico funzionando, in altre parole, da ricettore d'idrogeno in conformità alle vedute del Wieland sulla ossidazione [1].

Vale a dire secondo gli schemi:

$$Ar\begin{cases}N{=}N{-}Ar'\\NH_2\end{cases} = Ar\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}\!\!>N{-}Ar' + H_2$$

$$Ar\begin{cases}N{=}N{-}Ar'\\NH_2\end{cases} \xrightarrow{H} Ar\begin{cases}H_2{=}N{-}N{=}H_2{-}Ar'\\NH_2\end{cases} \rightarrow Ar\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + Ar'NH_2$$

L'attitudine dell'idrogeno a staccarsi è intensificata dalla presenza del catalizzatore che accelera la reazione in guisa da permetterne il compiersi a temperature inferiori a quella a cui si deve portare il sistema per ottenere lo stesso risultato mediante il semplice riscaldamento.

Dal punto di vista pratico osservo che si tratta in sostanza di una estensione del processo pirogenico col vantaggio che l'uso del solvente regola il decorso della reazione e la temperatura inferiore ai 300° impedisce la formazione di prodotti resinosi. La scelta del solvente potrà essere fatta, secondo i casi, in relazione al tipo dell'o-aminoazocomposto da trasformare in triazolo, onde evitare incompatibilità che sorgono dalla coesistenza di gruppi funzionali particolari. In considerazione poi che la reazione pirogenica dà luogo alla formazione di amine aromatiche è da sconsigliarsi questo metodo per la preparazione dei triazoli quando nell'o-aminoazocomposto figurano radicali che possono condurre a prodotti di condensazione la cui natura intendo accertare. È opportuno notare che l'impiego dell'olio di vaselina si dimostra d'uso più generale ed evita l'inconveniente sopra accennato grazie alla rapidità della reazione.

[1] Ber, 55, 3639 (1922).

Ho intenzione di provare se l'uso di catalizzatori più energici, quali si ritengono ad es. il nero di platino ed il nickel, presenti variazioni degne di rilievo.

I casi presi in esame si limitano agli o-aminoazocomposti della serie naftalinica dai quali derivano i 2-N-aril 1,2 naftotriazoli che sono i più facilmente accessibili, ma nulla vieta di estendere le conclusioni ai termini della serie benzenica per i quali vale la reazione pirogenica. Per quanto riguarda la tecnica del metodo, affinchè si possa avere un criterio sulla durata della reazione, trovo opportuno citare i dati sperimentali relativi alla trasformazione di gr. 5 di fenilazo-β-naftilamina in 2-N-fenil nafto triazolo.

Punto eboll.	Solvente	Durata della reazione	
280°	Olio di vaselina	Minuti	10
236°	Chinolina	Ore	5
218°	Naftalina	»	8
208°	Nitrobenzolo	»	10
199°	Metilanilina	»	13
184°	Anilina	»	16
175°	Cimolo	»	30
155°	Terebene	»	50
140°	Xilolo (nessun risultato dopo ore 70 di eboll.)		

La resa, computata in percentuale del teorico secondo la reazione pirogenica varia dall'80 al 95 %.

Operando su o aminoazocomposti che presentano gruppi funzionali particolari si sono verificate diverse anomalie. Per es. la p.acetilfenilazo-β-naftilamina in soluzione di anilina non si è trasformata nel triazolo e in altri solventi, ai quali non sembra imputabile la causa d'eccezione, si è avuta una resa molto scarsa. La reazione pirogenica non è di opportuna applicazione nella preparazione del 2-N-p.acetilfenil-1,2 nafto-triazolo, come presumibilmente in casi analoghi di derivati chetonici, a motivo delle amine che si formano contemporaneamente al triazolo e che possono reagire sia sull'aminoazocomposto come sul chetotriazolo.

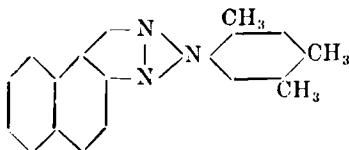
Anche la p.clorofenilazo-β-naftilamina ha dato risultati negativi con alcuni solventi fra i quali lo stesso nitrobenzolo, ciò che infirma

la generalità dal metodo indicato dal brevetto citato. La preparazione del 2-N p-clorofenil 1,2 naftotriazolo riesce invece agevolmente facendo uso come solvente dell'olio di vaselina.

Descrivo ora in un caso il procedimento seguito operando in soluzione di olio di vaselina, mediante l'uso del quale la trasformazione avviene in brevissimo tempo, con risultati sempre positivi e con rese soddisfacenti.

2′ 4′ 5′ trimetil fenilazo-1-amino-2-naftalina (pseudocumilazo-β-naftilamina).

Gr. 5 di pseudocumilazo-β-naftilamina vengono sciolti a caldo in 40 cc. di olio di vaselina, alla soluzione bollente si aggiungono gr. 0,7 di polvere di rame continuando il riscaldamento per 15 minuti fino a quando cioè il liquido, originariamente rosso, appare di color giallo-verde.

Da questo liquido, filtrato e lasciato a sè, si separa una massa bruna che si raccoglie e si lava con etere di petrolio. Per trattamento con acqua bollente si estrae l'o-naftilendiamina che cristallizza direttamente (p. f. 96°). Tracce di sostanze basiche diverse che accompagnano il prodotto principale si separano mediante ebollizione con ac. cloridrico dil. (1:2). La massa residuale è formata da 2-N-2′-4′-5′ -trimetil fenil -1,2 naftotriazolo (2 N pseudocumil-1,2 naftotriazolo) non ancora descritto:

Dall'olio di vaselina, mediante distillazione in corrente di vapore acqueo, si estrae la pseudocumidina formatasi nella reazione e si caratterizza per diazotazione e successiva copulazione con la β-naftilamina ottenendo la pseudocumilazo-β-naftilamina di partenza (p. f. 161°). L'olio di vaselina, diluito con altrettanto etere di petrolio, si sottopone a replicate estrazioni con acido acetico al quale cede il pseudocumilnaftotriazolo che conteneva disciolto. Per concentrazione degli estratti acetici si separa il triazolo cercato e lo si riunisce alla porzione ottenuta per deposito diretto. Cristallizzato dall'alcool e dall'acido acetico si ha in finissimi aghi bianchi che si separano dal solvente in aggregati e che fondono a 102°:

trov. %: N 14,45.

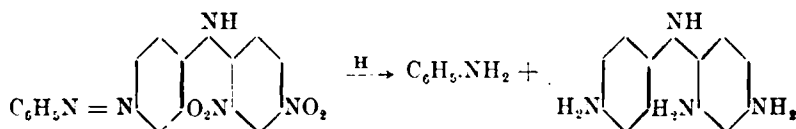
per $C_{19}H_{17}N_3$ calc. : 14,63.

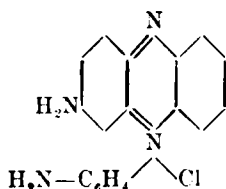
Osservo in generale che quando si abbia di mira soltanto la preparazione del triazolo il procedimento può essere semplificato eliminando quelle operazioni condotte allo scopo di porre in evidenza, per ragioni dimostrative, i prodotti secondari della reazione. Quando poi si faccia uso dei solventi a punto di ebollizione meno elevato di quello dell'olio di vaselina (chinolina anilina, ecc.) l'operazione si riduce sostanzialmente ad una ebollizione seguita da una distillazione in corrente di vapore acqueo.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1925.

BERETTA A. — Trasformazione della 2-4-dinitro-4'-fenilazodifenilamina in derivati della fenazina.

La 2-4-dinitro-4'-fenilazodifenilamina preparata col metodo descritto in una nota precedente (¹) dà per scissione riduttiva energica eseguita con stagno ed acido cloridrico un miscuglio equimolecolare dei cloridrati di anilina e di 2-4-4'-triaminodifenilamina:

$$C_6H_5N = N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_3(NO_2)_2\ (O_2N,\ NO_2) \xrightarrow{H} C_6H_5.NH_2 + H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_3(NH_2)_2$$

Il miscuglio per ossidazione con bicromato potassico in ambiente neutro fornisce per chiusura del nucleo azinico l'*aminofenosafranina*:

$$H_2N\text{-}C_{12}H_6N_2(\text{fenazina})\ ;\ N\,(H_2N-C_6H_4)(Cl)$$

perfettamente identica per caratteri e proprietà a quella ottenuta da Ris (²) per altra via.

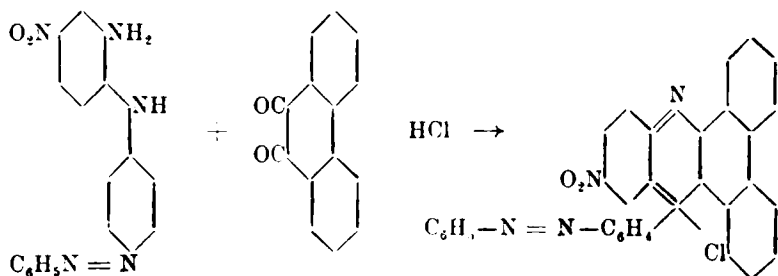
(¹) **Questa Gazzetta, 53, 739 (1923).** (²) Chem. Ztg., **305** (1893); *Barbie e Sisley*, **Bull. soc. chem., 33, 997 (1905).**

60 gr. di stagno si mescolano in una capsula di porcellana con 160 gr. di acido cloridrico; e 36,2 gr. di 2 4-dinitro-4'-fenilazodifenilamina finamente polverizzati vengono aggiunti a questa miscela mantenuta a b. m., avendo cura che la temperatura non superi i 70°. Quando la soluzione è perfettamente limpida si aggiunge acqua fredda finchè la temperatura è portata intorno ai 40° e lo stagno in soluzione viene precipitato con polvere di zinco. Si filtra, si lava con acqua calda, ed il filtrato si satura con carbonato di calcio. Il liquido risultante convenientemente raffreddato viene addizionato di una soluzione di gr. 35 di bicromato potassico sciolto in poca acqua. Si forma istantaneamente una intensa colorazione azzurra e per riscaldamento il liquido passa gradualmente al violaceo indi al rosso. Quando il cambiamento è avvenuto completamente si filtra ed il residuo viene lavato con acqua bollente. I filtrati riuniti vengono saturati con cloruro di sodio finchè la massa del colorante precipita completamente, indi si filtra per filtro a pieghe ed il prodotto ottenuto viene seccato in stufa a 100°. Dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente si ottiene una massa microcristallina di color rosso bruno a riflessi metallici che fonde sopra i 360°. Ho eseguito alcune prove di tintura con cotone mordenzato con tannino e fissato con tartaro emetico. La tinta è molto simile a quella della fenosafranina ordinaria. Le soluzioni alcooliche manifestano una fluorescenza giallo ranciata. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verde che per diluizione passa al viola indi al rosso.

La sostanza seccata sull'acido solforico nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: N 20,50; Cl 10,63.
calc. : 20,77; 10,51.

Un'altro derivato fenazinico da me ottenuto dalla 2 4-dinitro-4'-fenilazodifenilamina è la *nitrofenilazoflavindulina,* risultante per condensazione della 2 amino-4 nitro-4'-fenilazodifenilamina (³) col fenantrenchinone:

O_2N NH_2 / NH / $C_6H_5N = N$ + OC / OC + HCl → N / O_2N / $C_6H_5-N = N-C_6H_4$ / Cl

(³) Per il metodo di preparazione di questo aminoultroderivato della difenilamina vedi questa Gazzetta, luogo citato (p. I. 184°).

A tale scopo, gr. 6 di 2-amino 4 nitro-4'-fenilazodifenilamina si sciolgono scaldando a b. m. nella quantità di alcool strettamente necessaria per portarla in soluzione, e questa, acidificata con 1/2 cm. di acido cloridrico si versa in una soluzione satura di gr. 3,75 di fenantrenchinone in acido acetico glaciale mantenuta alla temperatura di 100°. Dopo aver scaldato a b. m. per qualche tempo, si lascia a sè la soluzione in un cristallizzatore per alcuni giorni finchè il liquido sia ridotto a piccolo volume, indi dopo filtrata si diluisce con acqua ed acido cloridrico. Il cloruro della nitrofenilazoflavindulina che così si ottiene è una sostanza rosso ranciata che a differenza delle flavinduline analoghe non contenenti l'azogruppo è pochissimo solubile in acqua e acido cloridrico. Essa è molto solubile in alcool metilico ed etilico dalle cui soluzioni difdcilmente si riesce ad ottenere pura in cristalli ben sviluppati. Essa si presenta in una polvere microcristaliina a p. f. 146-148°. Si scioglie in ac. solforico concentrato con colorazione rossa che, per diluizione passa al giallo ranciato.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

		C	H	N	Cl
	trov. %:	70,79;	3,56;	12,75;	6,50.
per $C_{32}H_{20}O_2N_5Cl$	calc. :	70,91;	3,69;	12,92;	6,55.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1925.

MINGOIA Quintino. — Sui magnesilderivati inorganici.

E' noto che le combinazioni organo magnesiache della formula generale R.Mg.X, mostrano una grande reattività con tutti quei corpi la cui funzione chimica è caratterizzata da alcuni aggruppamenti aventi uno o più atomi d'idrogeno facilmente sostituibili (alcooli, fenoli, ammine, ecc.), come pure con quei prodotti nei quali la presenza di radicali negativi imprime carattere acido alla molecola, come avviene in alcuni chetoni capaci di assumere la formula enolica. In ogni caso si ha eliminazione dell'idrocarburo corrispondente all'alogeno alchile impiegato e si arriva a nuovi tipi di magnesilderivafi, fenolici R.C.O.Mg.X, amminici R.NH.Mg.X, ecc., che hanno trovato svariate applicazioni [1].

[1] *Bodroux*, Comp. rend. 138, 1427 (1904); *B. Oddo*, Questa Gazzetta, 34, II, 429 (1904); 41, I, 255 (1911); Ber., 44, 2038 (1911) ecc.

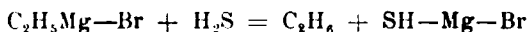
Recentemente G. Oddo ed E. Calderaro [2] hanno incominciato a studiare la magnesilammina, $NH_2.Mg.X$, ottenuta facendo gorgogliare una corrente di ammoniaca su una soluzione eterea di ioduro di magnesioetile. E' questo il primo esempio di utilizzazione nella sintesi organica di un magnesilderivato inorganico, e notevoli sono i risultati già ottenuti. Ricordo la formazione di ammidi per azione degli esteri o dei cloruri d'acidi, la facile ed elegante formazione di dimetilpirrolo per azione dell'acetonilacetone, e la reazione con le aldeidi aromatiche che si svolge in modo analogo alla potassa alcoolica, secondo cioè la reazione di Cannizzaro.

Ho pensato così che altri magnesilderivati inorganici potessero presentare ugualmente interesse come mezzo di sintesi e non solo organiche, ma anche inorganiche, primi fra tutti quelli di alcuni acidi minerali, quali gli idracidi del gruppo dello zolfo e l'acido cianidrico. Il vantaggio sui comuni sali di detti acidi dovrebbe dipendere anzitutto dalla speciale mobilita che offre il radicale magnesilico —Mg.X, superiore certamente e di applicazione più vasta anche dei sali d'argento. e poi dal comodo mezzo ambiente in cui i magnesilcomposti possono formarsi: ambiente per lo più di etere etilico anidro, oppure, in seguito a piccole varianti, di altri solventi organici indifferenti.

Anche l'idrossilammina, l'idrazina, l'idrogeno orsenicale ed alcuni acidi ossigenati dovrebbero prestarsi allo stesso scopo, sia liberi che parzialmente sostituiti, e lungo sarebbe il volere qui esporre le interessanti reazioni che si possono prevedere sia con cloruri d'acidi monobasici e bibasici, inorganici ed organici, sia con corpi a funzionalità diversa, in processi cioè di addizione, di condensazione e di sostituzione.

Riservandomi di sviluppare l'argomento nelle sue diverse parti, in questa prima Nota riporto i risultati finora ottenuti con il *magnesilsolfidrato* HS.Mg.X.

Non risultando che alcuno si sia mai occupato di definire la reazione tra idrogeno solforato ed un ordinario composto organo magnesiaco, in ricerche preliminari ho voluto anzitutto fissare ciò, misurando la quantità di etano che si sviluppa quando su del bromuro di magnesioetile si fa gorgogliare una corrente di acido solfidrico. Ho così constatato che di questo acido un solo idrogeno viene sostituito:

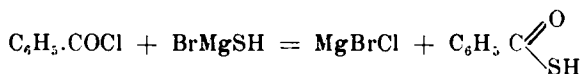
$$C_2H_5Mg—Br + H_2S = C_2H_6 + SH—Mg—Br$$

e ne ho avuto conferma analizzando il prodotto dopo averlo isolato secondo la reazione di B. Oddo, che ho eseguito con la chinolina [3].

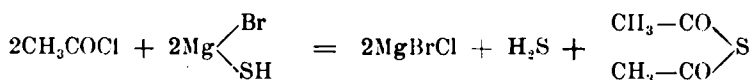
[2] Questa Gazzetta, 43, I, 64 (1923). [3] Questa Gazzetta, 34, II, 420 (1994); 37, I, 514 (1907).

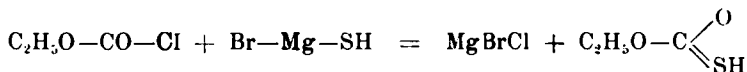
Il magnesilsolfidrato si separa allora come prodotto di addizione e corrisponde alla formula prevista $(C_9H_7N)_2.SHMgBr$.

Stabilita in tal modo la composizione del nuovo magnesilderivato, ho proceduto allo studio delle sue applicazioni, facendo agire su di esso prodotti di natura diversa, ed in tutti i casi finora presi in esame, ha mostrato una reattività che richiama quella delle comuni combinazioni magnesio-organiche.

Con i cloruri d'acidi monobasici fornisce gli acidi tiolici corrispondenti. Così per azione del cloruro di benzoile si ottiene l'acido α-tiobenzoico, secondo l'equazione:

$$C_6H_5.COCl + BrMgSH = MgBrCl + C_6H_5\,C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow SH\end{matrix}$$

Con alcuni cloruri acidi però, invece dell'α-tioacido, si forma l'anidride corrispondente, per eliminazione di una molecola di idrogeno solforato; è quanto avviene, per es., col cloruro di acetile:

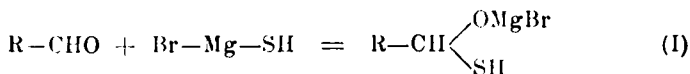
$$2CH_3COCl + 2Mg\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown SH\end{matrix} = 2MgBrCl + H_2S + \begin{matrix}CH_3-CO\diagdown \\ CH_3-CO\diagup\end{matrix}S$$

ed analogo comportamento mostra il clorocarbonato di etile: invece dell'acido monoetiltiocarbonico:

$$C_2H_5O-CO-Cl + Br-Mg-SH = MgBrCl + C_2H_5O-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown SH\end{matrix}$$

acido del resto, come tutti gli acidi monoalchiltiocarbonici, stabile solo sotto forma salina (sale di Bender e xantogenati in genere), si ottiene l'anidride corrispondente $(C_2H_5OCO)_2S$.

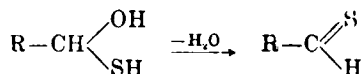
Con gli ioduri alcoolici alifatici la reazione si compie in soluzione eterea e si arriva ai rispettivi mercaptani:

$$R-I + Br-Mg-SH = MgBrI + R-SH$$

Ho trovato poi che anche le aldeidi reagiscono sul magnesilsolfidrato. In un primo tempo è il prodotto (I) che si forma e con un meccanismo di reazione che è comune a quello che si riscontra fra composti carbonilici e le ordinarie combinazioni organo-magnesiache:

$$R-CHO + Br-Mg-SH = R-CH\begin{matrix}\diagup OMgBr \\ \diagdown SH\end{matrix} \qquad (I)$$

Si ha cioè un derivato di una specie di glicol misto sullo stesso atomo di carbonio (alcool propriamente detto e tioalcool) $R.CH\langle^{OH}_{SH}$, che ho potuto isolare ed analizzare servendomi anche in questo caso della citata reazione di B. Oddo, eseguita con la chinolina

Se si tenta però di avere libero il glicol predetto per trattamento del composto (I) con acqua, allora si elimina una molecola d'acqua e si passa alla tioaldeide:

$$R-CH\langle^{OH}_{SH} \xrightarrow{-H_2O} R-C\langle^{S}_{H}$$

Ne risulta intanto che mentre si ha un comodo mezzo di trasformazione di un'aldeide in tioaldeide, rimane pure degna di nota la differenza di stabilità che in tal modo si arriva a constatare fra i due gruppi ossidrilico e solfidrilico quando si trovino legati sullo stesso atomo di carbonio.

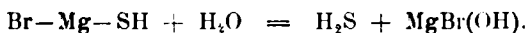
In successive esperienze è mio intendimento, fra l'altro, di studiare il comportamento delle aldeidi triclorurate nella previsione di arrivare ai glicoli misti liberi e, traformando anzitutto il tipo di prodotto segnato nella formula (I) in un bimagnesilderivato $R.CH\langle^{OMgBr}_{SMgBr}$, di giungere anche agli acetali misti $R.CH\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del magnesilsolfidrato. — Ho preparato anzitutto il bromuro di magnesio etile secondo il noto metodo, ponendo a reagire quantità equimolecolari di bromuro di etile e di magnesio, precisamente gr. 11 di bromuro di etile, diluito col doppio volume di etere anidro, e gr. 2,4 di tornitura di magnesio. Quando questo fu tutto disciolto, feci gorgogliare nella soluzione del magnesiletano una corrente d'idrogeno solforato puro e accuratamente disseccato, agitando di tanto in tanto il pallone di reazione. In seno alla soluzione eterea si separa a poco a poco un precipitato bianco polverulento che rimane aderente alle pareti del pallone; contemporaneamente si nota sviluppo regolare di gas etano. Perchè la reazione si effettui completamente, basta far passare la corrente d'idrogeno solforato per mezz'ora a freddo e mezz'ora a caldo, riscaldando a b.m.

Per misurare la quantità di etano che si sviluppa nell'azione dell'idrogeno solforato su una quantità nota di bromuro di etile, ho raccolto il gas svoltosi durante la reazione, munendo il refrigerante ascendente di Schiff, all'estremità superiore, di un tubo di sviluppo che pescava in un bagno idropneumatico, contenente una soluzione d'idrato sodico al 10 $^0/_0$; l'idrogeno solforato che non aveva reagito è stato assorbito dalla soluzione alcalina, mentre l'etano si è raccolto nella campanella graduata. Dai centimetri cubici di etano sviluppatosi si deduce che per ogni molecola d'idrogeno solforato si mette in libertà una molecola di etano.

Azione dell'acqua. — Allo scopo di confermare se dopo la reazione fosse rimasto del magnesiletano inalterato, ho fatto agire l'acqua sul prodotto di reazione. Questo si decompone sviluppando solamente idrogeno solforato, mentre precipita del sale basico di magnesio; la reazione quindi era completata e la decomposizione del nuovo magnesiaco avviene secondo lo schema:

$$Br-Mg-SH + H_2O = H_2S + MgBr(OH).$$

Composto chinoleico. — Ho già ricordato che per dimostrare la costituzione del prodotto di reazione vi feci agire la chinolina, in soluzione di etere anidro (due molecole di chinolina Kahlbaum, anidra e distillata al momento) e ne completai la reazione col riscaldamento per due ore a b.m. Si ottiene un prodotto bianco, a grumi che, dopo conveniente riposo, raccolsi su filtro e lavai con altro etere anidro, operando al riparo dell'umidità.

Il prodotto asciutto si presenta sotto forma di una massa di color bianco sporco, facilmente alterabile all'umidità. Trattandone un po' con acqua fornisce con notevole sviluppo di calore, chinolina, idrogeno solforato e sale idrato di magnesio.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

	trov. $^0/_0$: Mg	6,10; 6.35;	N 7,21
per $C_{18}H_{15}N_2MgBrS$	calc. :	6,07;	7,08

Azione dei clorururi d'acidi.

a) *Azione del cloruro di benzoile.* — Preparato il magnesilsolfidrato vi aggiunsi gr. 14 di cloruro di benzoile distillato al momento e diluito con etere anidro, e riscaldai per due ore a b.m. Dopo raffreddamento, trattai con ghiaccio: la parte solida si sciolse completa-

mente nell'acqua che aveva reazione neutra. Separato lo strato etereo dall'acquoso, per concentrazione dell'etere si ebbe un prodotto bianco, che cristallizzato dall'acqua bollente si presentò in scaglie bianche madreperlacee, a p. f. 120°-121°, che è quello dell'acido benzoico, di cui dava tutte le reazioni.

L'estratto acquoso, previamente esaurito con etere, venne indi nettamente acidificato con acido solforico diluito: si separò un olio di odore fortemente solfidrico, che venne subito estratto con altro etere. Lasciando evaporare lentamente all'aria una parte di questa soluzione eterea, si depositarono dei cristalli prismatici che vennero raccolti e purificati per cristallizzazione dall'alcool etilico. Si ottennero così a punto di fusione costante 127°-128°.

Il punto di fusione e il comportamento indicarono ch'era disolfuro di benzoile $(C_6H_5CO)_2S_2$ formatosi per l'ossidazione all'aria dell'acido α-tiobenzenico. Dal rimanente estratto etereo in ambiente acido, dopo avere eliminato l'etere per evaporazione nel vuoto, si ottiene un residuo oleoso, di odore fortemente solfidrico, che raffreddato esternamente con ghiaccio, solidifica per fondere poi a 24°: è l'acido α-tiobenzoico C_6H_5.COSH ed il rendimento è notevole.

b) *Azione del cloruro di acetile.* — Al magnesilsolfidrato, preparato da gr. 2,4 di magnesio, aggiunsi gr. 7,8 di cloruro di acetile distillato da recente e diluito con etere anidro e riscaldai per due ore a b.m. Dopo raffreddamento, fatta la decomposizione con ghiaccio, notai anche questa volta che la parte solida si sciolse completamente in acqua; separai lo strato etereo dall'acquoso, ed esaurii quest'ultimo con altro etere.

Eliminato il solvente distillai frazionatamente: tra 90° e 100° passa un po' di acido tioacetico, ma la maggior quantità di distillato viene raccolta tra 155°-160°.

Il punto di ebollizione, l'analisi e il comportamento di questo prodotto indicarono che era anidride tioacetica. Furono fatte le seguenti determinazioni:

trov. %: S 27,50; 27,33.

per $C_4H_6O_2S$ calc. : 27,11.

Gr. 0,1278 di sostanza vennero trattati con acqua e lasciati a sè fino a soluzione completa, finchè cioè l'anidride tioacetica si trasformò quantitativamente in acido acetico e acido tioacetico. Titolando l'acidità con una soluzione di NaOH N/10, adoperando come indicatore la fenolftaleina, occorsero per la neutralizzazione cc. 21.7 invece di cc. 21,64 calcolati.

trov. %: NaOH 68,00

calc. : » 67,88

Azione del clorocarbonato di etile.

Impiegai gr. 10,8 di ester etilico dell'acido clorocarbonico, distillato al momento e diluito con etere anidro. Si ha quasi subito una viva reazione con sviluppo di calore, si che è necessario terminare l'aggiunta del clorocarbonato di etile, raffreddando esternamente il pallone con acqua e ghiaccio. Poi si scalda a b.m. per un paio d'ore e, dopo raffreddamento, si procede alla decomposizione con ghiaccio. Dopo avere perfettamente neutralizzato con poche gocce di acido solforico diluito la parte acquosa, si separa questa dallo strato etereo e la si esaurisce con altro etere; per concentrazione dell'estratto etereo in ambiente neutro non si ha però residuo apprezzabile.

Acidificai allora la soluzione acquosa con acido solforico diluito e la esaurii nuovamente con etere. Per concentrazione dell'estratto etereo in ambiente acido, ottenni un olio di odore caratteristico, penetrante, che distillai frazionatamente a pressione ridotta. La maggior parte del distillato, che alla pressione di 14 cm. di mercurio passa tra 160°-162°, presenta i caratteri dell'anidride dell'acido monoetiltiocarbonico; a pressione ordinaria bolle a 180° decomponendosi; con acqua di barite svolge anidride carbonica e dà il solfuro di etile.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: S 17,85; 17,69

per $C_6H_{10}O_4S$ calc. : 17,97

Azione dell'joduro di etile.

Preparato il magnesilsolfidrato, prima di aggiungervi la quantità stechiometrica di joduro di etile, eliminai l'etere sospendendo temporaneamente la corrente di acqua fredda nel refrigerante ascendente. L'eliminazione dell'etere presentava un doppio vantaggio: prima perchè la reazione sarebbe avvenuta più facilmente, e poi perchè, essendo il mercaptano etilico molto solubile nell'etere, e pochissimo in acqua, dopo la decomposizione del prodotto di reazione con ghiaccio, sarebbe stato alquanto difficile separare il mercaptano etilico dall'etere, poichè entrambi — com'è noto — hanno un punto di ebollizione assai vicino (34°,97 per l'etere, 36°,2 per il mercaptano). Sul bromosolfidrato di magnesio, reso secco, feci allora cadere gr. 23 di joduro di etile puro, adoperando così per una molecola di magnesiaco una molecola e mezza

di joduro alcoolico. Riscaldai a b.m, per sei ore e, dopo raffreddamento procedei alla decomposizione con ghiaccio. Ottenni così due strati, uno superiore acquoso, avente reazione alcalina e uno inferiore, costituito dall'eccesso di joduro di etile, contenente in soluzione il mercaptano etilico formatosi; dopo acidificazione della parte acquosa con acido solforico diluito, separai i due strati e distillai frazionatamente la miscela di mercaptano e joduro di etile.

La porzione maggiore raccolta tra 35°-37° indicò ch'era mercaptano etilico; oltre a possederne l'odore forte, ributtante caratteristico, colorava in azzurro una soluzione alcoolica di cloruro ferrico e dava le comuni altre reazioni, note in letteratura.

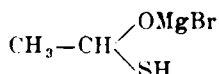
Azione delle aldeidi.

a) *Azione dell'aldeide acetica.* — Al bromosolfidrato di magnesio ottenuto come sopra, aggiunsi gr. 4,4 di aldeide acetica, preparata al momento, e diluita con etere anidro. La reazione si inizia subito con sviluppo di calore e con formazione di un precipitato bianco, e si completa riscaldando a b.m. per quattro ore.

Si lascia raffreddare, si tratta con ghiaccio, poi con acido solforico diluito, fino a neutralizzazione; si separa lo strato etereo dall'acquoso e si esaurisce con altro etere.

Dalla parte eterea, per concentrazione, si separa una sostanza che cristallizza in begli aghi rombici a punto di fusione 45°-46° e che presenta tutti i caratteri della tritioacetaldeide $(CH_3.CHS)_3$.

Composto chinoleico. — Operando nelle medesime condizioni, dopo l'aggiunta dell'anidride acetica al bromosolfidrato di magnesio, allo scopo di fissare la formula del prodotto di addizione:

$$CH_3-CH\begin{cases}OMgBr\\SH\end{cases}$$

ne ho preparato come ho già detto il composto di addizione con la chinolina, aggiungendo per una molecola di composto 2 molecole di chinolina Kahlbaum, anidra e distillata di recente. L'aggiunta della chinolina diluita con etere anidro, produce la formazione di un precipitato voluminoso, a grumi, biancastro. Completata la reazione, riscaldando a b.m. per due ore, si decanta rapidamente l'etere ancora caldo,

si versa il precipitato su filtro, si lava con etere anidro e si dissecca nel vuoto su acido solforico e paraffina.

Il prodotto ottenuto si altera facilmente con l'umidità.

All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. °/₀: Mg 5,61; 5.66; N 6,25.

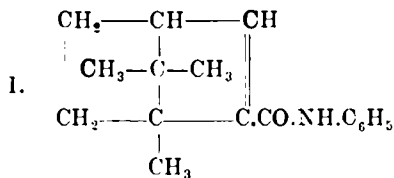
per $C_{20}H_{14}N_2MgOBr$ calc. : 5,46; 6,37.

b) *Azione dell'aldeide isovalerianica.* — Al bromosolfidrato di magnesio preparato da gr. 2,4 di magnesio aggiunsi la quantità equivalente di aldeide isovalerianica, distillata da recente, e riscaldai per sei ore a ricadere. Dopo trattamento analogo al precedente ottenni l'aldeide tioisovalerianica sotto forma di olio incolore, d'odore pungente, nauseante, a p. e. 114°-115°.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Luglio 1925.

PASSERINI Mario. — **Sopra gli isonitrili. - XIII. Reazione del fenilisonitrile con pernitroso-mentone.**

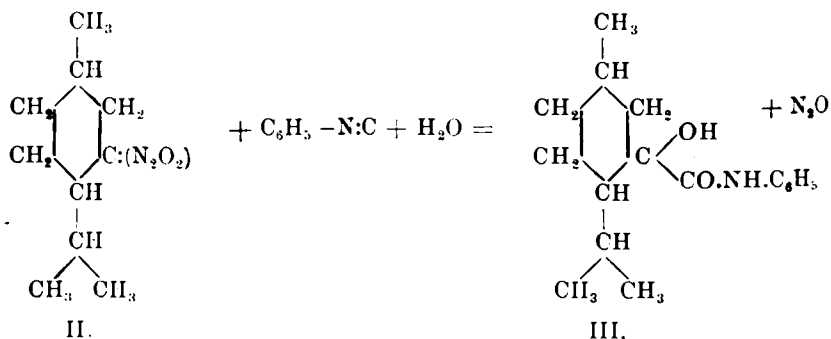
In un precedente lavoro (1) descrissi la reazione che avviene fra fenilisonitrilo e pernitroso-canfora e dalla quale si ottiene l'anilide dell'acido δ-bornilen-6-carbonico:

```
     CH2——CH——CH
     |    |    ||
     | CH3—C—CH3 |
I.   |    |    ||
     CH2——C————C.CO.NH.C6H5
          |
          CH3
```

Nelle presenti ricerche ho preso in esame il modo di reagire del fenilisonitrile col pernitroso mentone.

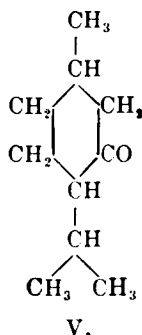
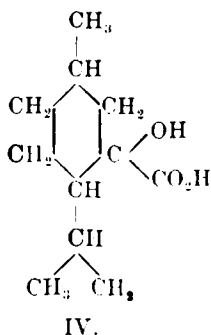
Questa reazione si differenzia da quella della pernitroso-canfora in quanto, il prodotto principale che si ottiene anzichè essere l'anilide di un acido non saturo è invece l'anilide di un α-ossiacido saturo. La rea-

(1) Questa Gazzetta, 54, II, 540 (1924).

zione è espressa dalla seguente equazione dalla quale risulta che oltre l'isonitrile e il pernitroso-derivato, entra in reazione anche una molecola d'acqua:

```
      CH3                                                  CH3
      |                                                    |
      CH                                                   CH
 CH2 /  \ CH2                                         CH2 /  \ CH2          + N2O
    |    |               + C6H5 -N:C + H2O =             |    |    /OH
 CH2 \  / C:(N2O2)                                    CH2 \  / C <
      CH                                                   CH      \CO.NH.C6H5
      |                                                    |
      CH                                                   CH
     /  \                                                 /  \
  CH3    CH3                                           CH3    CH3
      II.                                                  III.
```

Il prodotto è quindi la δ-anilide dell'acido α-mentol-carbonico. Accanto a questo composto se ne forma pure un altro in minor quantità che risulta essere isomero col primo.

La δ-anilide dell'acido α-mentol-carbonico è molto resistente agli agenti idrolizzanti, e solo con difficoltà può essere scissa in anilina e in un acido non ancora conosciuto, che pei risultati analitici ritengo essere l'acido α-mentol-carbonico (IV).

```
      CH3                                  CH3
      |                                    |
      CH                                   CH
 CH2 /  \ CH2                         CH2 /  \ CH2
    |    |    /OH                        |    |
 CH2 \  / C <                         CH2 \  / CO
      CH     \CO2H                         CH
      |                                    |
      CH                                   CH
     /  \                                 /  \
  CH3    CH3                           CH3    CH3
      IV.                                  V.
```

Ossidata invece con acido cromico l'anilide perde anilina, acido carbonico e si trasforma il *l*-mentone (V).

Questa ossidazione spiega assai bene che i due gruppi sostituenti ossidrilico e anilidico sono attaccati allo stesso atomo 3 del nucleo del mentano inquantochè se i due gruppi fossero attaccati per es.: nelle

posizioni 2-3 oppure 3-4 da una siffatta ossidazione non potrebbe ottenersi *l*-mentone (V).

Poichè le due reazioni con fenilisonitrile della pernitroso-canfora e del pernitroso-mentone si differenziano pel fatto che nel caso del pernitroso mentone entra in reazione anche una molecola d'acqua, sembra verosimile che il meccanismo delle due reazioni sia, fino ad un certo punto, identico e che solo nel caso del pernitroso-mentone una molecola d'acqua vada ad addizionarsi al doppio legame che in un primo tempo si formerebbe, oppure che anche nella reazione della pernitroso-canfora si abbia da prima un'addizione di una molecola d'acqua e che venga di poi eliminata causando la formazione del doppio legame.

È inoltre da rilevarsi che in questa reazione per azione del fenilisonitrile sopra il pernitroso-derivato del mentone levogiro si ottiene un'anilide destrogira e che da questa, per ossidazione, si torna nuovamente al mentone levogiro.

È pure notevole il fatto che mediante questa reazione il mentone, attraverso il suo pernitroso derivato, può essere trasformato in acido α-mentol-carbonico, che non può essere ottenuto colla reazione dell'acido cianidrico, perchè il mentone non forma la corrispondente cianidrina. Dalla canfora, che pure non reagisce con acido cianidrico, non ho ottenuto, impiegando questa reazione degli isonitrili sui pernitroso-derivati dei chetoni, l'acido borneol-carbonico, bensì un acido bornilen-carbonico ([2]), ma come è detto in altra nota ([3]), anche della canfora ho potuto preparare la cianidrina mediante l'altra reazione del cianuro di potassio sopra la pernitroso-canfora.

Anche dal pernitroso-fencone e cianuro di potassio potei avere la cianidrina del fencone stesso.

Sembra quindi che si possa fin d'ora stabilire che di quei chetoni che non reagiscono normalmente con acido cianidrico, ma che danno invece dei pernitroso-derivati, si possono, con queste mie reazioni, ottenere gli α ossiacidi o dei derivati di questi che non si possono avere con la reazione dell'acido cianidrico sopra gli stessi chetoni.

([2]) Questa Gazzetta, 54, II. 540 (1924). ([3]) Questa Gazzetta, 55, (1925) (in corso di stampa).

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra fenilisonitrile e pernitroso-mentone.

δ-anilide dell'acido α-mentol-carbonico (form. III).

A gr. 5 di pernitroso-mentone, disciolti in pochissimo etere solforico, vennero aggiunti gr. 2,7 di fenilisonitrile. Dopo due o tre giorni cominciarono a separarsi dal liquido dei cristalli incolori. Raccolta dopo 8-10 giorni la massa cristallina e lavata con etere di petrolio pesava gr. 3,7.

Cristallizzata da alcool si presentava in lunghi aghi, raccolti in fasci, incolori p. f. 166°-168°.

Disseccati a 100° furono analizzati.

trov. %: C 74,09; H 9,38; N 5,27.
per $C_{17}H_{25}O_2N$ calc. : 74,18; 9,09; 5,09.

La sostanza è destrogira per gr. 0,2555 sciolti in cc. 10 di alcool:

$$[\alpha]_D^{10^\circ} = + 62^\circ,62.$$

Accanto a questa sostanza nella reazione si forma un altro composto più solubile che solo in piccolissima quantità potei ottenere allo stato di purezza cristallizzandolo varie volte da alcool. Questa sostanza fonde a 134°-136° ed è isomera con l'altra sopra descrittta.

trov. %: C 73,88; H 9,30; N 5,33.
per $C_{17}H_{25}O_2N$ calc. : 74,18; 9,09; 5,09.

Idrolisi della δ-anilide dell'acido α-mentol-carbonico.

Acido α-mentol-carbonico (form. IV).

L'anilide p. f. 166°-168° è molto resistente agli agenti idrolizzanti, tanto che bollita a ricadere per 80-90 ore con eccesso di soluzione alcoolica concentrata di potassa caustica, rimase quasi completamente inalterata. Solo per prolungato riscaldamento a 120°-130° in tubo chiuso con potassa, potè essere scissa in anilina e nell'acido α-mentol-carbonico.

Gr. 4 di anilide vennero scaldati per 80 ore in tubo chiuso a 120°-130° con una soluzione concentrata alcoolica di gr. 8 di idrato potassico. Si ottenne una soluzione che per evaporazione dell'alcool e aggiunta di acqua lasciava deporre circa gr. 1,5 di anilide inalterata. Separata questa sostanza solida il liquido venne sottoposto a distillazione in corrente di vapore: il distillato conteneva anilina.

La soluzione acquosa residua della distillazione in corrente di vapore, acidificata con acido solforico diluito, lasciò depositare una sostanza oleosa che, lasciata a sè per alcune ore, si rapprendeva in cristalli.

I cristalli raccolti e ben lavati vennero purificati disciogliendoli nuovamente in alcali, bollendo la soluzione con carbone animale e riprecipitandoli dalla soluzione per aggiunta di acido solforico diluito.

Il prodotto così ottenuto si presentava in aghetti incolori p. f. 112°-113°, di reazione acida, molto solubile in tutti i solventi organici. Ben disseccato venne analizzato.

trov. %: C 65,75; H 10,20.

per $C_{11}H_{20}O_3$ calc. : 66,00; 10,00.

A causa della scarsità della sostanza ottenuta non potei determinarne il potere rotatorio.

Ossidazione della δ-anilide dell'acido α-mentol-carbonico

l-mentone (form. V).

Gr. 3 di anilide p. f. 166°-168° trattati con cc. 12 di acido solforico concentrato, cc. 12 di acqua e gr. 9 di bicromato di potassio vennero scaldati per alcun tempo a b. m. La reazione da primo è assai vivace e la massa del liquido si colora in verde e poi in bruno. Dopo mezz'ora di riscaldamento si sottopose il liquido a distillazione in corrente di vapore. Si ottenne in tal guisa un distillato acquoso che conteneva delle gocce oleose che odoravano fortemente di mentone.

La sostanza oleosa venne separata dalla parte acquosa mediante estrazione con etere. Evaporato l'etere, rimase un olio incoloro dal quale, per trattamento con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico in soluzione acquosa alcoolica, si separò una sostanza cristallina p. f. 58° (*l*-mentonossima).

Un'altra parte di detto olio trattata a freddo, in soluzione idroalcoolica con cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, depose len-

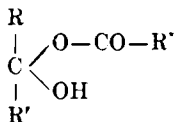
tamente una sostanza cristallina p. f. 184° che fu riconosciuta per il semicarbazone del *l*-mentone.

Ringrazio la Sig.na Anna Lena Pelleschi laureanda in chimica farmaceutica per il diligente aiuto prestato nel compimento di queste ricerche.

Firenze. — Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università. Maggio 1925.

PASSERINI Mario. — Ricerche polarimetriche sopra le miscele di acidi organici otticamente attivi con aldeidi o chetoni.

In alcune note precedenti, a proposito di una mia reazione degli isonitrili [1], supponevo che nelle miscele di acidi organici con chetoni o con aldeidi si formassero dei prodotti labili di addizione della costituzione:

$$\begin{array}{l} R \\ | \quad \diagup O-CO-R' \\ C \\ | \quad \diagdown OH \\ R' \end{array}$$

analoga a quella delle cianidrine e dei prodotti bisolfitici dei chetoni e delle aldeidi.

Studi chimico fisici che ho eseguito posteriormente sopra i sistemi aldeidi-acidi organici e chetoni-acidi organici, confermarono [2] pienamente quella mia supposizione.

Stabilito questo fatto era da prevedersi che gli acidi organici otticamente attivi in soluzione di aldeidi o di chetoni presentassero dei poteri rotatori specifici anormali.

I valori delle determinazioni polarimetriche [3] eseguite a tale scopo sono elencati nella seguente tabella nella quale insieme ai poteri rotatori per ciascun acido in presenza di aldeidi o di chetoni sono

[1] Questa Gazzetta, 51, II, 127, e 182 (1921); 53, I, 410 (1923). [2] Questa Gazzetta, 54, II, 672 (1924). [3] Le determinazioni polarimetriche furono fatte con un polarimetro Schmidt e Haensch sensibile a $^1/_{100}$ di grado.

pure riportati i poteri rotatori trovati per gli stessi acidi in soluzione di liquidi indifferenti quali l'alcol e l'acqua e in condizioni di concentrazione e di temperatura il più possibile eguali a quelle delle determinazioni in presenza di chetoni o di aldeidi.

È un fatto ormai noto che la qualità del solvente può avere una certa influenza sul valore del potere rotatorio di varie sostanze otticamente attive, però per quanto riguarda i casi descritti nel seguente quadro, sembra verosimile ammettere che le differenze che si notano fra i poteri rotatori trovati impiegando solventi indifferenti e quelli trovati usando come solventi composti a funzione aldeidica o chetonica debbano essere imputati alla formazione di prodotti di addizione fra gli acidi organici, i chetoni o le aldeidi.

ACIDI ATTIVI	Peso di acidi attivi gr.	SOLVENTI		T	$[\alpha]_D^t$
		Acqua o alcool	Aldeidi o chetoni q. b. per portare a vol. di 100 cc.		
Acido tartarico	12,9880	Acqua cc. 100	—	15°	+ 13°,03
» »	12,9880	Acqua cc. 75	Acetone	15°	+ 9°,24
» »	10,7452	Acqua cc. 40	Acetone	10°	+ 5°,21
» »	10,7452	Acqua cc. 40	Metiletilchetone	10°	+ 1°,16
Acido chinico	11,8000	Acqua cc. 100	—	13°	— 44°,11
» »	11,8000	Acqua cc. 75	Acetone	13°	— 42°,37
» »	13,6616	Acqua cc. 50	Aldeide acetica	10°	— 60°,37
» »	9,5116	Acq. cc 34 - alc. cc 34	Etere acetacetico	8°,5	— 38°,91
» »	8,6872	Acq. cc 55 - alc. cc 38	Aldeide propion.	9°	— 40°,29
Acido canfocarbon.	4,1174	Alcool cc. 100	—	10°	+ 50°,52
» »	3,2939	Alcool cc. 75	Aldeide propion.	10°	+ 51°,02
» »	2,3840	—	Etere acetacetico	11°	+ 60°,05
» »	2,0000	—	Aldeide propion.	12°	+ 44°,25
Acido mandelico	4,5240	Alcool cc. 100	—	9°	— 210°
» »	4,5240	Alcool cc. 50	Aldeide acetica	9°	— 187°,8

I risultati delle presenti ricerche sono perfettamente in accordo con la supposizione da me fatta precedentemente e con i miei studi chimico-fisici fatti sopra i sistemi aldeidi-acidi organici e chetoni-acidi organici, e valgono anche a stabilire che per le determinazioni polarimetriche di acidi organici otticamente attivi sono da evitarsi solventi a funzione aldeidica o chetonica.

Di particolare interesse è il caso della soluzione di acido chinico in acqua e aldeide acetica, per il fatto che il potere rotatorio di questa soluzione andò gradatamente modificandosi, rimanendo costante a un massimo dopo 48 ore dalla preparazione della soluzione.

Per la soluzione di acido chinico gr. 11,8000 in cc. 100 di acqua ottenni un valore $[\alpha]_D^{10°} = -44°,11$, per una soluzione invece di acido

chiuico di gr. 13,6616 in cc. 100 di una miscela a volumi eguali di acqua e aldeide acetica ebbi dopo mezz'ora dalla dissoluzione della sostanza:

$$[\alpha]_D^{10^\circ} = -50^\circ,42$$

dopo ore 3 ½:

$$[\alpha]_D^{10^\circ} = -52^\circ,14$$

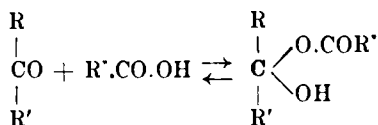
dopo 24 ore:

$$[\alpha]_D^{10^\circ} = -57^\circ,99$$

dopo 48 ore:

$$[\alpha]_D^{10^\circ} = -60^\circ,37.$$

Il potere rotatorio specifico trovato non può rappresentare quello che spetta al composto di addizione formatosi, perchè anche in presenza di un eccesso di aldeide o chetone, rispetto all'acido attivo preso, non è da presumersi che tutto si trasformi nel prodotto di addizione, ma si formi un equilibrio:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CO \\ | \\ R' \end{array} + R''.CO.OH \rightleftarrows \begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ | \\ R' \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup O.COR'' \\ \\ \diagdown OH \end{array}$$

Anzi il fatto che con l'acido chinico si arriva a un massimo di spostamento del potere rotatorio, dopo diverse ore è da spiegarsi con una lenta velocità di reazione. Negli altri casi studiati ebbi qualche accenno a variazione di potere rotatorio fra i primi momenti in cui fu fatta la soluzione e quelli successivi, ma si trattava sempre di differenze piccole e di tempi assai brevi.

In alcuni casi ho potuto anche constatare che per aggiunta di piccole quantità di aldeidi o chetoni alle soluzioni acquose o alcooliche di acidi otticamente attivi si ottengono dei piccoli spostamenti nei poteri rotatori delle soluzioni stesse mentre si hanno variazioni più notevoli per aggiunta di quantità maggiori di sostanze aldeidiche o chetoniche.

Ho eseguito anche la determinazione del potere rotatorio del l-mentone in soluzione di alcool e acido acetico, ma ho dovuto constatare che per la presenza dell'acido il potere rotatorio di quel chetone non veniva per niente alterato.

Anche la canfora in soluzione acetica dà valori polarimetrici normali (¹).

(¹) *Hartmann*, Ber. 21, 221.

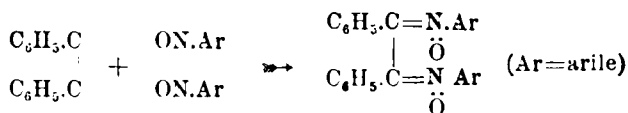
Queste ultime operazioni stanno ad indicare che i suddetti chetoni non reagiscono con gli acidi organici per dare dei prodotti di addizione e sono in accordo con quanto chimicamente ho trovato per questi chetoni riguardo alla mia reazione fra chetoni acidi organici e isonitrili (5). Per la canfora infatti già altra volta (6) ebbi occasione di notare che non reagisce con gli isonitrili in presenza di acidi organici. Analogamente posso oggi aggiungere che un tentativo di far reagire il mentone con acido acetico e fenilisonitrile ha avuto esito negativo. È da osservare che tanto la canfora come il mentone non danno neppure la relativa cianidrina per addizione diretta con acido cianidrico.

Alle presenti ricerche cooperò con molta diligenza la laureanda Sig.na Anna Lena Pelleschi cui porgo i miei ringraziamenti.

Firenze. — Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università. Giugno 1925.

ALESSANDRI L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - III. Dinitroni corrispondenti ad acidi α-dichetonici.

Intorno all'addizione dei nitrosoderivati aromatici con gli acetileni vennero descritte nella Nota II (1) alcune delle esperienze, che dettero resultati positivi e partendosi dal tolano condussero alla formazione di dinitroni corrispondenti all'α.dichetone aromatico che è il benzile, schematicamente:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C \\ \vdots \\ C_6H_5.C \end{matrix} + \begin{matrix} ON.Ar \\ \\ ON.Ar \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}\ddot{N}.Ar \\ |\quad \ddot{O} \\ C_6H_5.C{=}\ddot{N}\ Ar \\ \ddot{O} \end{matrix} \quad (Ar{=}arile)$$

Il tolano si addizionò in tal modo col nitrosobenzolo e col p.nitroso-benzoato d'etile, mentre con la p.nitroso-dimetilanilina nelle medesime condizioni non ha dato l'atteso corrispondente derivato.

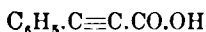
(5) Questa Gazzetta, 51, II, 126 e 186 (1921). (6) Questa Gazzetta, 54, II, 529 (1924).

(1) Questa Gazzetta, 54, I, 426 (1924).

Allo scopo di verificare quanto sia generale questo nuovo tipo di addizione mi sono proposto di eseguire ulteriori esperienze con altri composti acetilenici, variando opportunamente i sostituenti degli idrogeni dell'acetilene, per studiarne l'influenza in confronto ed in relazione a nitrosoderivati diversi, per ora aromatici.

Ho già accennato ([1]) che alcuni acetileni contenenti ancora due od uno degli idrogeni adiacenti ai carboni legati col triplo legame non sostituiti (ad esempio l'acetilene ed il fenilacetilene) con tali nitrosoderivati nelle medesime condizioni d'esperienza si comportano diversamente ed esigono perciò uno studio particolare. Saranno quindi da prendersi in esame per ora gli acetileni alchil- ed aril- disostituiti, ad esempio fra altri il crotonilene ed il metilfenilacetilene: ma alcuni di essi non sono facilmente accessibili.

Uno speciale interesse presentava lo studio del comportamento rispetto a questa reazione di composti acetilenici con uno o due degli idrogeni dell'acetilene sostituiti da carbossili liberi od eterificati. Ho iniziate perciò delle esperienze con l'acido fenilpropiolico

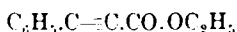
$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO.OH$$

ponendolo a reagire col nitrosobenzolo: mi resulta però già da esse che il carbossile *non eterificato* esercita se non proprio un impedimento una forte resistenza al procedere della reazione, tanto che a temperatura ordinaria neppure dopo molti mesi scomparve completamente il nitrosoderivato, una buona parte dell'acido rimase inalterato ed il rendimento in prodotti facilmente identificabili fu scarso in modo da rendere assai difficile la ricerca.

Ma anche col derivato di sostituzione degli idrogeni dell'acetilene con due carbossili *eterificati* cioè coll'etere dietilico dell'acido acetilendicarbonico

$$C_2H_5O.CO.C{\equiv}C.CO.OC_2H_5$$

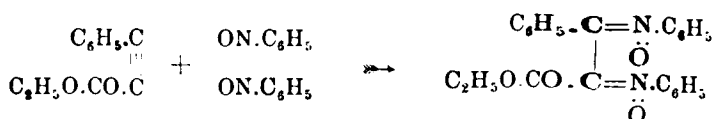
appare da alcuni saggi orientativi che la reazione con nitrosobenzolo, seppure avviene, è straordinariamente lenta.

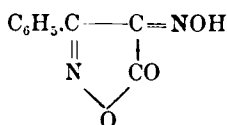
Son giunto invece a resultati notevoli per diverse ragioni studiando il comportamento rispetto ai nitrosocomposti sopra indicati dall'etere etilico dell'acido fenilpropiolico

$$C_6H_5.C{\equiv}C.CO.OC_2H_5$$

([1]) Questa Gazzetta. 52. II, 193 (1922) e Nota citata.

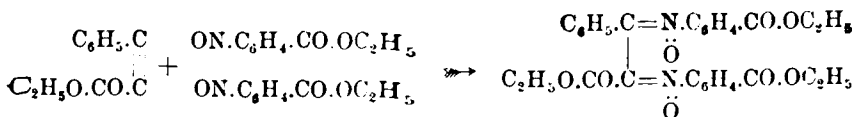
prodotto che si trova in commercio, che ha trovato impiego in moltissime sintesi e che si prestava bene a stabilire intanto l'influenza sull'andamento della reazione di nn gruppo elettronegativo, il carbossialchile, sostituente di uno dei fenili del tolano.

Col nitrosobenzolo esso reagì come il tolano stesso anche impiegando solventi diversi e con discreti rendimenti del dinitrone corrispondente all'acido α.dichetonico, che è il benzoilgliossilico:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \\ \quad\ ||| \\ C_2H_5O.CO.C \end{array} + \begin{array}{l} ON.C_6H_5 \\ \\ ON.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}\ddot{N}.C_6H_5 \\ \qquad\ \ |\ \ \ O \\ C_2H_5O.CO.C{=}\ddot{N}.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\ \ O \end{array}$$

Che al prodotto della reazione si debba attribuire la struttura sopra indicata oltre che dai resultati dell'analisi completa risulta anche dalle sue proprietà: colore giallo-oro intenso ([3]), sviluppo di nitrosobenzolo per azione del permanganato ([4]), decomposizione alla luce solare diretta ([5]). Inoltre per trattamento con idrossilammina in sol. acida ottenni da esso l'ossimido-fenil-isossazolone già conosciuto:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \text{———} C{=}NOH \\ \qquad\ || \qquad\quad | \\ \qquad N \qquad CO \\ \qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad O \end{array}$$

reazione normale per i due gruppi nitronici (cfr. Rend. Acc. Lincei, **19**, I, 652; ibidem **19**, II, 123) e che dimostra pure come il dinitrone ottenuto contiene completa la catena di atomi di carbonio esistente nell'etere fenilpropiolico di partenza.

Il medesimo etere fenilpropiolico posto a reagire col p.nitroso benzoato etilico soltanto nelle condizioni medesime nelle quali il nitrosoderivato stesso si era addizionato col tolano e cioè in sol. di ac. acetico glaciale ([6]) dette origine al corrispondente dinitrone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C \\ \quad\ ||| \\ C_2H_5O.CO.C \end{array} + \begin{array}{l} ON.C_6H_4.CO.OC_2H_5 \\ \\ ON.C_6H_4.CO.OC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}\ddot{N}.C_6H_4.CO.OC_2H_5 \\ \qquad\ \ |\ \ \ O \\ C_2H_5O.CO.C{=}\ddot{N}.C_6H_4.CO.OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\ \ O \end{array}$$

([3]) *Miescher K.*, Nitrone und Nitrene. Promotionsarbeit, Zurigo (1918) p. 37.
([4]) Rend. Accad. Lincei, **29**, I, 375. ([5]) *Alessandri*, questa Gazzetta, **52**, I, 199 (1922).
([6]) Questa Gazzetta, **54**, I, 431 (1924).

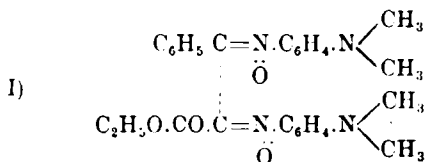
Avuto riguardo all'analogia del comportamento in tali condizioni di reazione di questo nitrosocomposto col nitrosobenzolo mi sono limitato a determinare la composizione della sostanza, che del resto anche per le sue proprietà corrisponde alla struttura sopra segnata.

In soluzione cloroformica invece l'etere fenilpropiolico ed il medesimo p.nitroso-benzoato etilico, come nel caso analogo del tolano (7), non dettero quasi affatto del dinitrone, ma avvenne senza dubbio la reazione d'ossidazione del prodotto acetilenico probabilmente con formazione dell'etere dell'acido benzoilgliossilico:

$$C_6H_5.CO-CO.CO.OC_2H_5$$

Mentre però nel caso della reazione col tolano in cloroformio oltre al prodotto di riduzione del nitrosobenzolo, l'azossibenzolo, potei isolare e identificare con relativa facilità anche il benzile, nell'esperienza sopradescritta per la scarsezza dei prodotti e per le proprietà dell'etere benzoilgliossilico, descritto come un olio giallo (8), non mi è stato possibile di separarlo dagli altri prodotti liquidi nè comunque d'identificarlo: ad ogni modo ho constatato la formazione di notevoli qnantità del prodotto di riduzione del p.nitrosobenzoato d'etile, cioè del p.p. dicarbossietil-azossibenzolo.

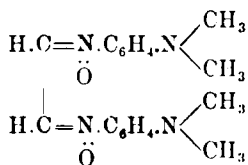
Resultati ancor più degni di nota ottenni ponendo a reagire col medesimo etere fenilpropiolico la p.nitroso-dimetilanilina: infatti, mentre questo particolare nitrosoderivato non mi ha dato, per ora almeno, addizione col tolano e coll'acetilene, con questo composto acetilenico l'addizione ebbe luogo, sempre lentamente e a dir vero con rendimento non molto grande, conducendo alla formazione d'un derivato, al quale spetta molto probabilmente la struttura:

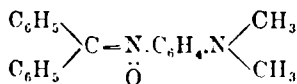
$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,C=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad\;\;\vdots \\ C_2H_5O.CO.C=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \end{array}$$

(7) Ho già posto in rilievo (questa Gazz. cit. ult. 432) che questo particolare nitrosoderivato, probabilmente a causa della natura elettronegativa del carbossietile sostituente in *para*, mostra più spiccata tendenza a comportarsi similmente all'acido nitroso, e cioè come ossidante, che non il nitrosobenzolo: quest'ultimo infatti con tolano in soluzione cloroformica dette, sia pure con minor rendimento, l'addizione, formando la N.N. difenil-benzildiossima. (8) *A. Wahl*, Bull. soc. chim. I, 461.

Questo derivato presentò proprietà particolari, che ne rendevano lo studio alquanto più arduo, ma ancor più interessante e promettente anche per le considerazioni generali che potrò fare quando avrò completato le ricerche intorno alla reazione d'addizione fra composti acetilenici e nitrosoderivati ponendola pure in relazione alle ricerche di altri, e che forse permetteranno di prevedere la sua applicabilità alla sintesi di α.dinitroni arilici, non facilmente accessibili per altra via.

Infatti soltanto determinando per il momento l'azoto della piccola quantità di prodotto *greggio* di cui disponevo, opportunamente lavato (p. dec. 164° con svil. gas.), ottenni un resultato che corrispondeva bene al calcolato per la formula soprascritta: appena invece tentai di purificare il prodotto cristallizzandolo da alcuni solventi notai che si alteravano assai le sue proprietà fisiche; in particolare cristallizzandolo da alcool etilico in corrispondenza a tali notevoli variazioni (ad es. fuse allora a 134°-135°) dette alla determinazione di azoto un valore diverso e minore dell'antecedente.

Cercando allora nella letteratura se qualche altro dei pochissimi nitroni analoghi conosciuti presentasse un uguale comportamento trovai da un lato che per quanto riguarda ad esempio l'α.aldodinitrone di struttura assai somigliante [9]

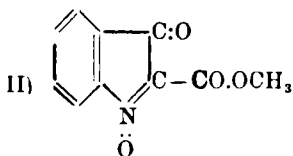
$$\begin{array}{l} H.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\left<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right. \\ \;\;| \\ H.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\left<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right. \end{array}$$

non era stato osservato nulla di analogo, dall'altro che un fatto molto simile aveva constatato K. Miescher [10] per il chetonitrone

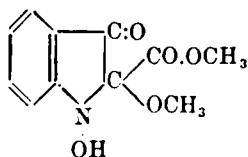
$$\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\C_6H_5\end{array}\right>C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\left<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\right.$$

Questo autore infatti, per l'analogia del modo di formazione ed in seguito ad una analisi completa assai esatta, attribuisce tale struttura al prodotto *greggio* (p. f. 186°-7° con dec.) ottenuto da difenildiazometano e p.nitrosodimetilanilina: appena cercò di purificarlo per cristal-

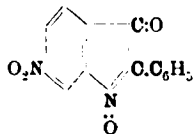
(9) *Pechmann* e *Schmitz*, Ber. 31, 293 (1898). (10) Nitrone und Nitrene. Promotionsarbeit. Zurigo, 1918, p. 54.

lizzazione da solventi diversi il prodotto si guastava e soltanto operando rapidamente da etere acetico potè ottenere cristalli (p. f. 139°) di cui trascrive in nota a piè di pagina un'analisi completa. Però egli non dà spiegazione del fatto accennando solamente ad una trasformazione (umlagerung), della quale in realtà danno indizio non dubbio i resultati analitici ottenuti: fra altro il contenuto in azoto appare notevolmente abbassato.

Fu soltanto prendendo in esame una classe di nitroni un po' diversa e precisamente quelli ciclici, studiati recentemente anche da G. Heller e collab. ([11]) e per i quali erano state fatte osservazioni addirittura coincidenti, che si delineò la spiegazione più esauriente della trasformazione da me osservata. Infatti per l'etere metilico dell'acido isatogenico:

II) C:O; $C-CO.OCH_3$; N; Ö

gli A.A. citati constatarono che esso addiziona facilmente ([12]) alcool metilico ed in base allo studio delle proprietà del prodotto formatosi ammisero che questo abbia la struttura

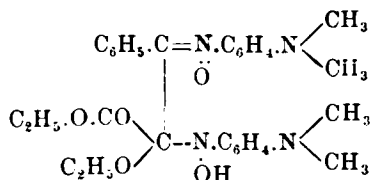
C:O; $C(CO.OCH_3)(OCH_3)$; N; OH

([11]) Ber., 55, 475 (1922) cfr. anche Helvetica chim. Acta 6, 594. ([12]) Infatti, a differenza di quanto avviene per altri comp. isatogenici ad es: per l'etere etilico dell'acido isatogenico (Ber. loco citato) e per il composto seguente:

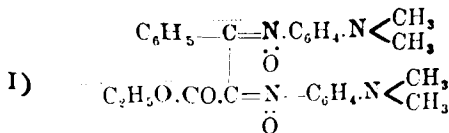
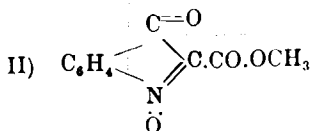
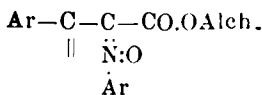
C:O; O_2N; $C.C_6H_5$; N; Ö

(Helvetica chim. Acta loc. cit.)

per i quali l'addizione con alcool etil. ha luogo soltanto in presenza d'un pò di acido cloridrico ed anche alla luce solare, per il derivato sopra indicato non è necessaria neppure la presenza dell'ac. cloridrico (Ber. loco cit.).

Confrontando allora i resultati dell'analisi completa da me ottenuti per il derivato di trasformazione, cristallizzato da alcool etil., con le percentuali calcolate per la sostanza primitiva che avesse addizionato una mol. d'alcool per ogni molecola. ho trovato una concordanza assai esatta, considerando anche le difficoltà incontrate nella purificazione del prodotto.

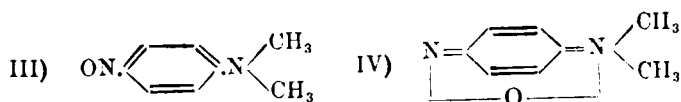
Anche nel mio caso appare quindi giustificata la supposizione che la trasformazione subita dalla sostanza primitiva I) consista pure nell'addizionarsi di una mol. d'alcool etil. ai doppi legami gemelli di un gruppo nitronico di essa. Anzi questa addizione ha luogo in un solo gruppo nitronico e con tutta probabilità in quello α, che è adiacente al gruppo più elettronegativo cioè al carbossietile, come si riscontra nella sostanza di Heller, dimodochè non mi sembra prematuro assegnare a tal prodotto di addizione la formula di struttura:

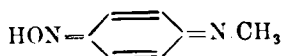
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ \quad\;| \\ \begin{smallmatrix} C_2H_5.O.CO \\ C_2H_5O \end{smallmatrix}\!\!>C{-}\underset{\dot{O}H}{N}.C_6H_4.N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{array}$$

Effettivamente esaminando le due formule sopra indicate I) e II) è facile accorgersi che oltre alla coincidenza rilevata si hanno in esse un uguale concatenamento di atomi e sostituzioni somiglianti nelle loro valenze, come risulta confrontando le parti di esse che per maggior evidenza ho racchiuse con una linea tratteggiata :

$$\text{II)}\quad C_6H_4\begin{smallmatrix} C{=}O \\ \diagup\quad\diagdown \\ \diagdown\quad\diagup \\ \underset{\ddot{O}}{N} \end{smallmatrix}\!\!>C.CO.OCH_3 \qquad \text{I)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5{-}C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_4.N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ \qquad\quad\;| \\ C_2H_5O.CO.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}{-}C_6H_4.N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{array}$$

e che hanno infatti a comune lo schema:

$$\begin{array}{l} Ar{-}C{-}C{-}CO.OAlch. \\ \quad\;\; \| \;\;\; \ddot{N}{:}O \\ \qquad\;\; \dot{A}r \end{array} \qquad (Ar = \text{Arile},\ Alch = \text{Alchile})$$

Pure riserbandomi di completare questa ricerca, rimane ad ogni modo dimostrato dall'esperienza sopradescritta che anche la p.nitroso-dimetilanilina può addizionarsi a prodotti acetilenici quando in una certa relazione, che potrà esser determinata estendendo le ricerche, la sua particolare struttura e quindi le sue proprietà sieno con quelle degli acetileni presi in esame.

Essa reagisce allora evidentemente come *vero nitroso-derivato* III) e non nella forma chinonica IV), che pure le viene attribuita:

III) $ON.C_6H_4.N(CH_3)_2$ IV) $N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2$ (N e N legati da —O—)

In proposito saranno perciò ancor più significative le esperienze in corso con la p. nitroso-monometilanilina, che dà addirittura un sale sodico corrispondente alla forma di isonitrosoderivato chinonico:

$$HON{=}C_6H_4{=}N.CH_3$$

Di questa ricerca e del completamento delle precedenti riferirò estesamente quanto prima.

Ringrazio vivamente il laureando Sig. Lorenzo Bracaloni per l'intelligente ed accurata collaborazione prestata nell'esecuzione delle ricerche sopradescritte.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del nitrosobenzolo sull'acido fenilpropiolico.

Vennero eseguite successivamente due esperienze con le stesse proporzioni delle sostanze ed il medesimo solvente: la prima, orientativa, con gr. 0,78 di acido fenilpropiolico e gr. 1,1 di nitrosobenzolo, che vennero lasciati a sè per 5 mesi circa nelle condizioni descritte in seguito. Siccome i resultati furono uguali descrivo la 2ª, che venne eseguita con maggiori quantità di prodotti e studiata più accuratamente.

Gr. 2.92 di acido fenilpropiolico vennero uniti a gr. 4,50 di nitrosobenzolo (1 mol.: 2 mol. più lieve eccesso) ed aggiunto tanto etere da portare tutto in soluzione vennero lasciati a sè all'oscuro a temperatura ordinaria per 10 mesi (dal Febbraio). Il colore variò molto len-

tamente dal verde-azzurro all'aranciato nè si ebbe separazione apprezzabile di prodotti cristallini. Anche al termine del tempo detto, decantato il liquido, nell'aria dentro il recipiente si potè constatare con le cartine reattive pel nitrosobenzolo ([13]) tracce evidenti di questo, che però non si avvertivano più all'odore.

La soluzione eterea venne dapprima sbattuta più volte con sol. acq. satura di carbonato sodico finchè un saggio di questa resa acida con ac. solforico dil. dette separazione trascurabile di prodotto. Gli estratti acquosi riuniti e lavati con etere, che venne aggiunto alla sol. eterea, vennero filtrati e resi acidi al metilorange con ac. solforico dil. Si separò una sostanza oleosa, leggermente colorata in giallo, che lentamente si rapprese in cristalli; la sol. solforica venne poi estratta ancora con etere, che dette un altro po' di sost. c. s. Questa raccolta su filtro, lavata e seccata venne ripresa con assai etere, che lasciò indisciolto un un po' di solfato sodico e sost. organica cristallina: quest'ultima venne separata dalla parte inorganica con cloroformio e cristallizzata da benzolo si presentò in aghetti finissimi, incolori, p. f. 170° in liquido giallo e con vivace sviluppo gassoso: la loro quantità era così esigua da non permettere di continuarne lo studio.

La sol. eterea separata da questa sost. venne evaporata e per cristallizzazioni successive da benzolo dette cristalli quasi complètamente incolori, con tutti i caratteri di *ac. fenilpropiolico inalterato*, come resultò al confronto ed al p. f. in mescolanza: ne vennero pesati gr. 1,05.

La sol. eterea, già sbattuta con carbonato sodico, per evaporazione dette un olio giallo, che venne ripreso più volte a freddo con etere di petrolio: rimase così addietro una certa quantità di sciroppo denso, aranciato, che tentai di far cristallizzare con varî solventi, ma anche dopo lungo tempo rimase tale per la massima parte.

L'etere di petrolio dal lavaggio, evaporato fornì un olio giallo che innescato con azossibenzolo ne depose gr. 2 ca. presentandone tutte le proprietà caratteristiche.

Azione del nitrosobenzolo sull'etere etilico dell'acido fenilpropiolico.

Le prime ricerche orientative vennero eseguite impiegando etere fenilpropiolico (etilico) prelevato dal commercio, variando le condizioni di esperienza (senza solventi; in solventi diversi come etere, clorofor-

([13]) *L. Alessandri,* Rend. accad. Lincei [5] 19. 2° sem. 125.

mio, variando la temperatura ecc.) allo scopo di trovare quali fossero le più adatte pel miglior rendimento. Ma poichè una delle ragioni della scarsità di quest'ultimo mi resultò essere la poca purezza dell'etere fenilpropiolico impiegato mi fu necessario prepararmene secondo le indicazioni della letteratura ([14]): lo rettificai distillandolo a pressione ridotta e tanto per il p. eboll., che al saggio di Beilstein per gli alogeni mi resultò puro.

Con tale prodotto ebbi un miglior rendimento, discreto anche impiegando come solvente il cloroformio: mi limito anzi a descrivere nna delle esperienze eseguite con questo solvente e che venne studiata più attentamente.

Vennero uniti gr. 3,5 di etere fenilpropiolico e gr. 4,5 di nitrosobenzolo (rispettivamente 1 mol.: 2 mol. più leggero eccesso) e si aggiunse la quantità di cloroformio sufficiente alla sol. completa. La soluzione venne poi tenuta all'oscuro, a temp. ordinaria (mese di Febbraio): osservandola di tanto in tanto si notò che il colore passava lentamente dal verde al giallo-verde e quindi al bruno. Dopo 22 giorni giudicando completata la reazione, si lasciò evaporare il solvente all'aria, a luce moderata ed a temperatura ordinaria: il residuo costituito da cristalli bagnati di olio bruno, che odorava di nitrosobenzolo e di etere fenilpropiolico, venne ripreso con assai etere e lasciato a sè per molte ore: allora il prodotto cristallino venne raccolto su filtro e lavato con etere: greggio pesava gr. 3,72.

Le madri dopo evaporazione dell'etere ed averle lasciate lungamente a sè fino a che si avvertì l'odore di nitrosobenzolo, riprese poi con etere dettero un altro po' di prodotto: gr. 0,5.

La sostanza venne purificata da alcool e le madri brune trattate con nero: ordinariamente essa si presenta da tal solvente in minuti prismi di colore aranciato p. f. fra 143° e 144°; per la determinazione di C ed H venne cristallizzata ancora una volta da benzolo, e seccata nel vuoto su ac. solforico sino a peso costante; la determinazione di N venne eseguita su un campione di sost. in tutto identica alla descritta, ottenuta in sol. eterea e purificata da alcool: venne seccata nel vuoto su ac. solforico ed a 100° per 10'.

trov. %: C 70,80; H 5,29; N 7,59.

per $C_{23}H_{20}N_2O_4$ calc. : 71,13; 5,15; 7,21.

Il prodotto è insolubile in acqua, sol. in alcool e benzolo a caldo, non molto a freddo, quasi insolubile in etere a freddo. È poco stabile all'azione della luce solare diretta: in un primo tempo si osserva una

([14]) J. Chem. Soc., 45, 74.

decolorazione, dopo appena $^1/_4$ d'ora comincia a svolgersi cdore di nitrosobenzolo e resinifica imbrunendo quindi un poco. Bollendolo in alcool con un po' di sol. acq. di permanganato potassico svolge tracce di nitrosobenzolo nettamente constatate colla cartina reattiva (vedi annotazione antec.).

Caratteristica per questa sostanza è la proprietà di presentare due forme cristalline a seconda della temperatura, a cui avviene la cristallizzazione, e la concentrazione della sol. e che in un primo tempo fece supporre di avere che fare con due sostanze: da sol. alcooliche concentrate ed a caldo si separano prismetti di colore giallo aranciato disposti a stella e col p. f. fra 143° e 144°, come è descritto sopra; da sol. (pure alcoolica) più diluita ed a freddo si hanno invece aghetti setacei di colore un po' più pallido, raccolti spesso a sferette p. f. 145-146°: questi ultimi però sciolti in alcool bollente innescando la sol. con i precedenti dettero cristalli in tutto identici ad essi [15].

Azione di idrossilammina sul prodotto p. f. 143-144° precedentemente descritto.

Gr. 1 di sost. vennero introdotti nella sol. di gr. 0,9 di cloridrato di idrossilammina, ottenuta con l'alcool sufficiente a scioglierlo all'ebollizione.

Bollendo a ricadere la sost. passò in soluzione colorandola in aranciato, successivamente il colore virò al rossastro dentro una mezz'ora. Al termine di questo tempo cacciato l'alcool a b. m. ottenni un residuo di color violetto, in parte cristallino, che ripreso con poca acqua dette una sol. intensamente acida, che venne filtrata da un pulviscolo nero-violetto. Estrassi poi con etere il filtrato ed ebbi per evaporazione del solvente un olio bruno, che non cristallizzava: venne ripreso con acqua e tanta soda caustica da avere reazione nettamente alcalina e così passò in parte in soluzione: l'olio bruno rimasto indisciolto venne raccolto e separato con etere.

La sol. acq. alcalina resa acida con ac. solforico dil. dette un olio che venne estratto fino ad esaurimento con etere e per evaporazione del solvente si rapprese in cristalli. Il prodotto così ottenuto cristalliz-

[15] Anche il prodotto che deriva come il mio dall'acido benzoilgliossilico e cioè il monofenilidrazone dell'etere etil. dell'acido benzoilgliossilico si presenta in tre forme cristalline a p. f. leggermente diverso. Cfr. Ber. 35, 723.

zato più volte dal benzolo impiegando un po' di nero animale si presentò in cristallini minuti, raggruppati, leggermente colorati in giallastro p. decomp. 150° con vivace sviluppo gassoso. Per l'analisi venne polverizzato e seccato per 24 ore nel vuoto su ac. solforico.

trov. °/₀ : N. 14,93.

per $C_9H_6N_2O_3$ calc. : 14,74.

Per questo resultato analitico ed i suoi caratteri è da identificare con l'ossimido-fenil-isossazolone, già conosciuto ([16]): infatti, come tra altro è descritto per esso, la sost. da me ottenuta si scioglieva in sol. acq. di soda caustica con color roseo fugace.

La prima soluzione acquosa acida estratta con etere, resa alcalina con potassa caustica in eccesso fornì per distillazione un liquido lattiginoso che odorava di anilina e ne dette le reazioni caratteristiche.

Azione del p.nitrosobenzoato etilico sull'etere etilico dell'ac. fenilpropiolico.

In soluzione acetica. — Grammi 0,55 di etere etilico fenilpropiolico, da me preparato, e grammi 1,15 di p.nitrosobenzoato etilico (1 mol.: 2 mol.) vennero uniti in 10 cc. di acido acetico glaciale, che erano sufficienti a discioglier tutto a lieve calore.

Mantenni la preparazione al buio, a temperatura ordinaria, ed ebbi cura, scaldando lievemente di tanto in tanto, di riportare in soluzione il nitrosoderivato, che si separava in quantità via via minore finchè dopo 18 giorni (Febbraio-Marzo) giudicai compiuta la reazione, essendosi il liquido colorato intensamente in giallo ed avendo depositati cristalli gialli, rifrangenti, ben diversi da quelli del nitrosoderivato.

Feci evaporare allora l'acido acetico nel vuoto su ossido di calcio e ripresi il residuo con non molto alcool bollente senza insistere nel riscaldamento: filtrando a caldo separai i cristalli gialli rimasti indisciolti. Questi vennero purificati da alcool, nel quale si disciolgono lentamente e non molto a caldo e son pochissimo solubili a freddo separandosi lentamente in ciuffetti arborescenti di piccoli prismi gialli, un po' rinfragenti: infine due campioni delle ultime due successive cristallizzazioni, scaldati nello stesso bagno, presentarono p. f. sensibil-

([16]) Ber., 24, 142.

mente uguale a 185° con sviluppo gassoso. Per l'analisi vennero poi verizzati, seccati nel vuoto su ac solforico ed a 100° per 15'.

trov. %: C 65,07; H; 5,36 N 5,50.

per $C_{29}H_{28}O_8N_2$ calc. : 65,41; 5,26; 5,26.

La sostanza esposta alla luce solare diretta in tubetto chiuso con sughero cambia leggermente di colore e già dopo un'ora ca. resinifica imbrunendo leggermente: non si notarono odori particolari.

Le prime madri alcooliche filtrate a caldo dettero per raffreddamento cristalli simili nell'aspetto agli antecedenti, ma con p. f. inferiore e con rammollimento: risciogliendoli in alcool dettero soluzione *verde* chiaro e si presentarono poi come quelli analizzati, con p. f. netto, di qualche grado anche superiore al sopranotato, cioè 188°, probabilmente in relazione alla rapidità del riscaldamento ([17]), più che al diverso grado di purezza.

Il residuo dall'evaporazione delle madri acetiche odorava di etere fenilpropiolico: il color verde sopra descritto indicava pure che la reazione non era stata completa: infatti il rendimento che era discreto dopo il tempo detto sopra divenne buono lasciando ancora a sè per lungo tempo tutte le madri concentrate e riprendendole infine con etere.

In soluzione cloroformica. — Sciolsi nella quantità sufficiente di cloroformio grammi 1,74 di p.nitrosobenzoato etilico e grammi 0,85 di etere etil. fenilpropiolico, di mia preparazione, (2 molecole: 1 molecola) e la soluzione verde venne lasciata a sè all'oscuro, a temperatura ordinaria. Dopo tre giorni il colore era già passato all'aranciato intenso con una tonalità bruno-verdastra: dopo quindici giorni giudicai terminata la reazione ed evaporai il solvente prima a bagnomaria poi all'aria e disciolsi il residuo in etere, a caldo. Per raffreddamento si deposero prismi quasi incolori ed innescando col prodotto precedentemente ottenuto piccolissima quantità di prismetti gialli. Questa mescolanza di cristalli, separata dalle madri, venne ripresa con molto etere intepidendo e rimasero indisciolti i prismetti gialli che per il p. f. e per i loro caratteri vennero identificati col derivato dinitronico ottenuto in sol. acetica dalle stesse sostanze di partenza: la loro esigua quantità non permise altra conferma intorno alla loro natura.

Tanto dalle prime madri eteree, colorate in rossiccio, che dalle precedenti ottenni per concentrazione prismi quasi incolori, che, purificati sistematicamente da etere s'impastavano a 114° in liquido torbido, che colava limpido a 121°.

([17]) Cfr. *L. Alessandri*, questa Gazzetta, 54, 439.

Le madri eteree della penultima porzione di essi vennero evaporate a secchezza e dettero un olio con cristalli, che venne ripreso con etere di petrolio, i cristalli indisciolti vennero raccolti su filtro e lavati col medesimo solvente: purificati da alcool si mostrarono identici ai precedenti con i quali vennero ricristallizzati da alcool. Si presentarono allora con l'aspetto sopra accennato, cioè prismi schiacciati, brillanti, lievemente giallognoli che a 115° si impastavano in liquido torbido, che colava limpido a 123°: tanto per questo particolare comportamento al calore, quanto anche per tutti gli altri caratteri vennero identificati col *p.p. dicarbossietil-azossibenzolo*, ottenuto in ricerche precedenti ed analizzato: in mescolanza con esso e riscaldando nel medesimo bagno fusero c. s. senza rammollire: ne ottenni gr. 1,2.

Il prodotto oleoso filtrato assieme all'etere di petrolio per evaporazione di questo rimase come olio rossiccio, con odore di etere fenilpropiolico: un tentativo di caratterizzarvi l'etere benzoilgliossilico probabilmente presente non dette buon resultato, nè per la troppo piccola quantità potevo pensare di separarlo dall'etere fenilpropiolico inalterato e dall'azossiderivato, rimastovi disciolto.

Azione della p.nitrosodimetilanilina sull'etere etilico dell'acido fenilpropiolico.

Ho eseguite dapprima con questi due composti diverse esperienze orientative giacchè per la lentezza della reazione e la particolare trasformabilità del derivato, che ne prende origine, com'è accennato nella parte generale, ho dovuto corrispondentemente studiare il metodo più adatto per isolarlo dalle sostanze inalterate e dagli altri prodotti della reazione.

Descrivo naturalmente le esperienze, che vennero eseguite per ultime e dalle quali mi fu possibile ottenere i resultati già riassunti in principio.

Unii a reagire gr. 0,7 di etere etil. fenilpropiolico (sempre di mia preparazione) (1 mol.) con gr. 1,11 (2 mol.) di p.nitrosodimetilanilina nella quantità di cloroformio sufficiente a sciogliere tutto e lasciai quindi all'oscuro, a temperatura ordinaria. Dopo un mese ca. (Marzo) la soluzione, diluita con poco cloroformio, venne filtrata ed il solvente fu cacciato per evaporazione a freddo, accelerandola con una corrente d'aria: rimase così uno sciroppo intensamente colorato in rosso bruno, che odorava di etere fenilpropiolico. Lo ripresi più volte con etere, a freddo,

impiegando notevoli quantità di solvente e decantando su filtro: la soluzione filtrata limpida depose lentamente minuti cristalli di color rosso bruno per trasparenza, con riflessi metallici verdastri, che davano una polvere rosso sangue scuro e fusero a 164° con sviluppo gassoso. Accuratamente esaminati apparvero omogenei: raccolti su filtro dopo due giorni, vennero lavati ripetutamente con etere e per l'analisi ben polverizzati vennero seccati nel vuoto su acido solforico per 48 ore.

trov. %: N 12,16.

per $C_{27}H_{30}N_4O_4$ calc. : 11,81.

Le loro madri eteree evaporate a b. m. dettero un olio che depose cristalli del nitrosocomposto inalterato: lasciati a lungo a sè nelle madri si ridisciolsero e si deposero cristallini, che purificati da alcool bollente si presentarono in tutto com'è descritto in seguito per il derivato di trasformazione con alcool della sost. precedente: un prodotto identico si ottenne pure sciogliendo a caldo nel medesimo solvente la piccola quantità di sciroppo bruno, residuo dei lavaggi con etere: quest'ultimo prodotto era accompagnato però in alcune preparazioni da piccola quantità di una sost. in scagliette od aghetti schiacciati giallo bruni p. f. 230° ca. da identificare con tutta probabilità anche per gli altri suoi caratteri con il tetrametil-p.p.diaminoazossibenzolo, che, com'è noto, si forma facilmente dalla p.nitrosodimetilanilina.

La polvere del prodotto analizzato, esposta nelle condizioni più volte descritte alla luce solare diretta si alterò lentamente ma sensibilmente: il colore rosso-sangue scuro passò al rosso-mattone con principio di resinificazione.

Il prodotto stesso si scioglie in ac. acetico con colore rosso: diluendo con acqua riprecipita in parte ed il colore della sol. passa al vinoso. Si scioglie in ac. cloridrico dil. con colore giallo: alcalinizzando subito con sol. di carbonato sodico si ha un precipitato rosso vivo: riscaldando prima la sol. cloridrica e quindi alcalinizzando c. s. si ha color giallo-verde ed intorbidamento per separazione di sost. dello stesso colore, probabilmente avendo subito in tal modo l'idrolisi.

PRODOTTO D'ADDIZIONE CON ALCOOL ETILICO DELLA SOST. PRECEDENTE.

Il prodotto analizzato è pochissimo solubile in etere anche a caldo: sciogliendovelo (per far ciò occorse impiegare molto solvente, bollire a ricadere a lungo e poi concentrare la soluzione) si separò in cristalli con l'aspetto stesso di quelli descritti sotto e col p. dec. 135-136°; non

furono ulteriormente esaminati avendo fermata l'attenzione particolarmente sulla trasformazione con alcool: non è da escludere che in questo caso la sost. avesse addizionato acqua dal solvente.

Il medesimo prodotto analizzato disciolto in alcool etilico bollente per raffreddamento si separa nella maggior parte, presentandosi allora in cristalli prismatici, schiacciati, di forma rettangolare, di color rosso aranciato per trasparenza, con speciali riflessi metallici grigiastri e p° f° 134°-135° con leggero sviluppo gassoso sovrascaldando verso 139° (seccati per l'analisi).

Per la I determinazione di azoto venne purificato da tal solvente e poichè i cristalli si presentavano omogenei e concentrandone le madri ne ottenni di identici con p° f° 133°-134° c. s., ritenni che la sost. era pura e che nella trasformazione aveva avuto origine un solo composto: vennero quindi polverizzati e seccati nel vuoto su ac. solforico fino a peso costante.

Per la II determinazione di azoto e per quella di carbonio e idrogeno vennero riunite porzioni di prodotto provenienti da diverse preparazioni e che contenevano un poco della sost. p° f° 230° sopradescritta. Quest'ultima venne eliminata profittando della sua minor solubilità in alcool a caldo ed anche della maggior rapidità con cui si separa innescando con essa la sol. satura di ambedue, sempre in alcool, ancora calda e filtrando prima che cominci a separarsi il composto di trasformazione. Questo venne quindi cristallizzato più volte da alcool fino a che campioncini delle due ultime cristallizzazioni presentarono p° f° sensibilmente uguale. riscaldando nel medesimo bagno. Anche questa porzione di sost. per l'aualisi venne polverizzata e seccata su acido solforico nel vuoto sino a peso costante: fuse allora a 134°-135° con lieve rammollimento e leggero sviluppo gassoso, che si accentuava qualche grado al disopra.

trov. %: C 66,25; H 7,00; N I^a 11,11, II^a 11,13.

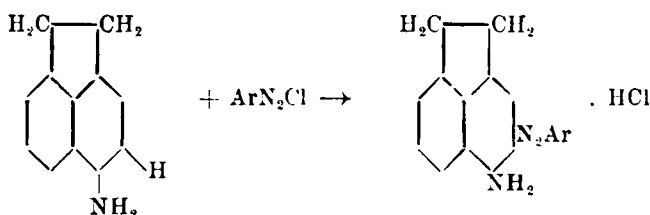
per $C_{29}H_{34}N_4O_5$(=
$=C_{27}H_{30}N_4O_4+C_2H_6O$) calc. : 66,92; 6,92; 10,77.

Questo prodotto per azione anche prolungata della luce solare diretta non cambiò sensibilmente di colore nè di aspetto. Non è molto solubile in ac. acetico glac. a freddo, più a caldo, ricristallizzando per raffreddamento con aspetto invariato: rispetto all'ac. cloridrico dil. si comportò come il prodotto originario.

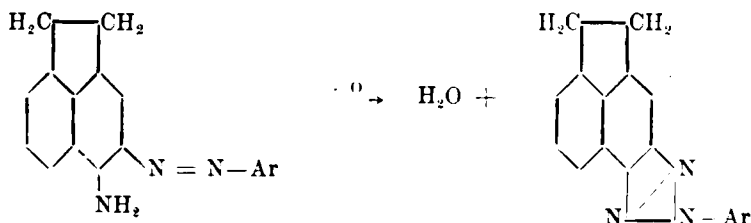
Firenze. — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università degli studi. Luglio 1925.

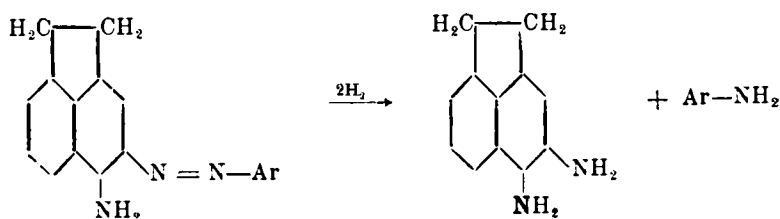
CHARRIER G. e BERETTA A. – Ortoaminoazocomposti e 1,2,3-triazoli acenaftenici.

Mentre l'α naftilamina reagisce coi sali di diazonio formando para-aminoazocomposti, i suoi derivati in cui la posizione para rispetto allo aminogruppo è occupata ad es. la 4-bromo-1-amino-naftalina o la 4-nitro-1-aminonaftalina forniscono orto-amino-azocomposti. Perciò si poteva prevedere che col 5 aminoacenaftene (perietilen-α-naftilamina), nel quale il ponte etilenico protegge la posizione para rispetto all'aminogruppo, i sali di diazonio avrebbero formato degli o-aminoazocomposti secondo lo schema:

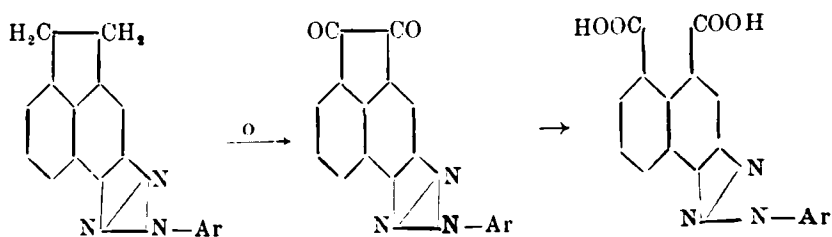
H_2C—CH_2 ... H, NH_2 $+ ArN_2Cl \rightarrow$ H_2C—CH_2 ... N_2Ar, NH_2 . HCl

E' appunto quanto abbiamo potuto verificare sperimentalmente: gli ortoaminoazocomposti, che si producono, a differenza dei derivati orto che si ottengono dalla β-naftilamina, presentano proprietà basiche abbastanza spiccate ed analoghe a quelle dei derivati para dell'α-naftilamina, per cui si separano sotto forma di cloridrati, dai quali si può facilmente ottenere la base libera con ammoniaca o con carbonato od acetato sodico.

E' facile dimostrare che questi aminoazocomposti acenaftenici sono ortoaminoazoderivati. Infatti essi ossidati si trasformano in 2-N-aril-1, 2,3-triazoli acenaftenici secondo l'equazione:

H_2C—CH_2 ... $N = N—Ar$, NH_2 $\xrightarrow{O}$ $H_2O +$ H_2C—CH_2 ... N, N—N – Ar

e ridotti forniscono accanto ad un'arilamina primaria il 4,5-diamino-acenaftene già ottenuto da Sachs e Mosebach [1].

$$\text{4-arilazo-5-amino-acenaftene } (H_2C-CH_2;\ -N{=}N-Ar;\ -NH_2) \xrightarrow{2H_2} \text{4,5-diamino-acenaftene } (H_2C-CH_2;\ NH_2;\ NH_2) + Ar-NH_2$$

Debbono perciò venir considerati come 4-arilazoderivati del 5-amino-acenaftene.

I triazoli acenaftenici descritti, possedendo, come generalmente gli 1,2,3 triazoli, un assetto molecolare molto stabile, danno parecchie reazioni interessanti dell'acenaftene, tra le quali per ora descriviamo l'ossidazione in chinone e in acido dicarbossilico che avvengono secondo lo schema:

$$\text{triazolo acenaftenico } (H_2C-CH_2;\ N,\ N,\ N-Ar) \xrightarrow{O} (OC-CO;\ N,\ N,\ N-Ar) \rightarrow (HOOC,\ COOH;\ N,\ N,\ N-Ar)$$

I corpi così ottenuti sono rispettivamente 2-N-aril-4,5-triazoderivati dell'acenafteuchinone e 2 N-aril-3,4-triazoderivati dell'acido naftalico.

I 4 arilazo-5-aminoacenafteni sono sostanze di color rosso vivo a granato, molto stabili, solubili nei comuni solventi organici specialmente a caldo, da cui si separano con forme cristalline ben definite, dotate di proprietà basiche e che opportunamente ossidate si trasformano negli 1,2,3-triazoli corrispondenti. Questi triazoli acenaftenici sono molto simili agli 1,2,3-triazoli naftalinici, che si ottengono per ossidazione delle arilazo-β-naftilamine. Dotati di grande stabilità per quanto riguarda l'anello triazolico come questi, possono venir sottoposti alle reazioni note

[1] Ber., 44, 2858 (1911).

dell'acenaftene. Sono sostanze generalmente incolore, meno solubili nei solventi organici dei corrispondenti ortoaminoazoderivati e che generalmente si fondono a temperatura più elevata dei corrispondenti ortoaminoazocomposti, regole queste che con qualche eccezione si verificano già cogli ortoaminoazocomposti della serie naftalinica e i corrispondenti triazoli.

I 2 N-ariltriazoli acenaftenici descritti sono solubili in acido solforico concentrato con spiccata colorazione gialla.

Poichè nulla si conosce ancora degli azoderivati acenaftenici e poichè l'acenaftene è una sostanza del più alto interesse per le applicazioni a cui potrebbe dar luogo nella preparazione delle materie coloranti, eventualmente anche dei colori azoici, così comunichiamo fin d'ora che stiamo occupandoci, oltrechè degli aminoazocomposti acenaftenici e derivati di essi, anche degli ossiazocomposti, di cui descriveremo presto i primi rappresentanti.

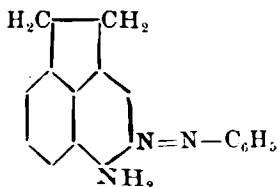
PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con Kruch Marcella).

4-fenilazo-5-aminoacenaftene

H_2C—CH_2

$N{=}N{-}C_6H_5$

NH_2

Questo o-aminoazocomposto si ottiene per azione del cloruro di fenildiazonio sul 5-aminoacenaftene preparato secondo il metodo di Sachs e Mosebach (1). Si opera nel modo seguente. La soluzione di cloruro di fenildiazonio addizionata di un po' di urea per eliminare le traccie di acido nitroso e filtrata, si fa gocciolare in una soluzione della quantità equimolecolare di 5-aminoacenaftene in alcool mantenuta a 40-50°. Tosto si separa una massa cristallina di color violetto scuro lucente, che costituisce il cloridrato dell'aminoazoderivato. Tale composto raccolto a pompa, sospeso in acqua e decomposto con ammoniaca diluita,

(1) Ber., **43**, 2473 (1910); **44**, 2852 (1911).

riscaldando leggermente a b. m., fornisce il 4-fenilazo-5-aminoacenaftene greggio, che, cristallizzato ripetutamente dall'alcool, si può avere in due forme, in prismi di color rosso granato carico ben sviluppati od in aghetti di color verde metallico, che si fondono entrambe a 140°.

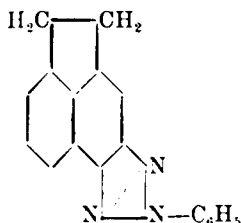
trov. %: C 79,07 ; H 5,73 ; N 15,25.

per $C_{18}H_{15}N_3$ calc. : 79,12 ; 5,49 ; 15,38.

Si scioglie discretamente nei comuni solventi organici e cristallizza facilmente. Con ac. solforico concentrato fornisce una soluzione di colore rosso intenso se concentrata, rosso violaceo se diluita.

Il 4 fenilazo-5-aminoacenaftene, ridotto colla soluzione idroalcoolica di idrosolfito sodico, fornisce accanto ad anilina 4,5-diaminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)(NH_2)_2$, che estratto varie volte con ligroina e cristallizzato dall'alcool metilico decolorando con carboraffina, si ottiene in densi aghetti bianchi, fusibili a 140-142°, secondo i dati della letteratura (loco citato).

Il 4-fenilazo-5-aminoacenaftene ossidato coll'ammoniacato ramico secondo M. P. Schmidt e A. Hagenböcker [3] si trasforma in 2-N-fenil-4, 5 acenafto 1,2,3 triazolo $C_{12}H_8(4,5)N_3C_6H_5$.

2-N-fenil-4,5-acenafto-1,2,3-triazolo

27,3 gr. di 4-fenilazo-5-amino-acenaftene ($^1/_{10}$ di mole) si sciolgono in circa mezzo litro di alcool a 95° e si addizionano di una soluzione di ammoniacato ramico ottenuta aggiungendo gr. 125 di solfato ramico idrato ad un miscuglio di cc. 150 di ammoniaca al 33 % e cc. 125 di acqua. Si scalda il tutto a ricadere su b. m. bollente per 14 ore, avendo cura di aggiungere qualche poco di NH_3 di tanto in tanto per sostituire quella che si sviluppa durante il riscaldamento.

Alla fine della reazione si nota nel liquido un precipitato di color bruno chiaro, che dopo raffreddamento si raccoglie a pompa e si lava

(3) *Kalle*, Patentanm. K 60493, IV/12 ; Ber., 54, 2191,2201 (1921).

dapprima con ammoniaca diluita per allontanare tutto il rame e poi con acqua sino a reazione neutra. Le acque madri alcooliche si possono trascurare perchè contengono solo tracce di prodotto, essendo l'acenaftotriazolo pressochè praticamente insolubile nell'alcool diluito.

Il prodotto greggio si cristallizza ripetutamente dall'acido acetico glaciale, aggiungendo nelle prime cristallizzazioni un po' di polvere di zinco per ottenere più rapidamente la decolorazione. Ricristallizzato infine dall'alcool, dove è pochissimo solubile anche all'ebollizione con intensa fluorescenza azzurra, lo si ottiene in fini aghetti, lucenti, incolori che si fondono costanti a 186°.

trov. %: C 79,42; H 5,02; N 15,38.

per $C_{18}H_{13}N_3$ calc. : 79,70; 4,79; 15,49.

Il 2-N-fenil-4,5-acenaftotriazolo è poco solubile nei comuni solventi organici, eccezion fatta per l'acido acetico glaciale, che lo scioglie molto, specialmente all'ebollizione. Nell'acido solforico concentrato è solubile con marcata colorazione gialla.

Ossidando nelle stesse condizioni consigliate per la preparazione dell'acenaftenchinone dall'acenaftene, il 2-N-fenil-4,5 acenaftotriazolo, si ottiene con buon rendimento il chinone corrispondente, il 2-N-fenil-4,5-triazol-acenaftenchinone $C_6H_5N_3(4,5)C_{10}H_4(CO)_2$.

Abbiamo operato nel modo seguente: gr. 10 di 2-N-fenil-4,5-acenaftotriazolo si sciolgono all'ebollizione nella quantità necessaria di acido acetico glaciale e alla soluzione bollente si aggiungono di colpo gr. 40 di bicromato sodico finamente polverizzato. Agitando fortemente si lascia bollire qualche minuto, durante il qual tempo si nota la soluzione virare dal giallo bruno al verde cupo. Dopo qualche minuto di riposo si getta il miscuglio della reazione in circa cinque litri di acqua calda. Si separa in questo modo il chinone greggio, insolubile in acqua, di color giallo chiaro. Si filtra dopo raffreddamento e si lava abbondantemente con acqua calda. Il chinone greggio si cristallizza ripetutamente dall'acido acetico glaciale, dal qual solvente lo si ha infine in sottili aghi gialli, fusibili a 268.

trov. %: N 14,28.

per $C_{18}H_9O_2N_3$ calc. : 14,04.

E' solubile in acido solforico concentrato con intensa colorazione gialla.

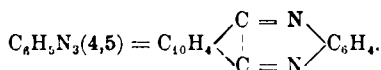
Dal 2-N-fenil-4,5-triazol-acenaftenchinone, disciolto all'ebollizione in acido acetico glaciale, abbiamo ottenuto, per aggiunta di una soluzione alcoolica della quantità equimolecolare di cloridrato di fenilidrazina, il fenilidrazone corrispondente $C_6H_5N_3(4,5)C_{10}H_4(C=N.NHC_6H_5)(CO)$, che

cristallizza dal benzolo in forma di minutissimi aghi di color rosso chiaro con riflesso dorato, fusibili a 254°.

trov. %: N 17,81.

per $C_{24}H_{15}ON_5$ calc. : 17,99.

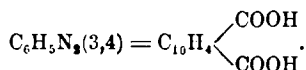
Facendo invece agire nelle stesse condizioni l'ortofenilendiamina si ottiene la fenazina corrispondente:

$$C_6H_5N_3(4,5) = C_{10}H_4\left<\begin{matrix} C = N \\ | \\ C = N \end{matrix}\right>C_6H_4.$$

che cristallizza dal benzolo, al quale solvente comunica un'intensa fluorescenza verde, in finissimi aghi di color giallo chiaro, fusibili a 300°.

trov. %: N 18,59.

per $C_{24}H_{13}N_5$ calc. : 18,86.

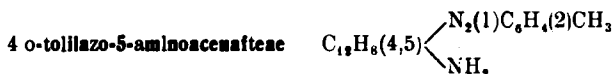
Il 2-N-fenil-4,5-triazolacenaftenchinone ossidato colla soluzione alcalina di permanganato potassico fornisce l'acido 2-N feuil 3-4-triazolnaftalico:

$$C_6H_5N_3(3,4) = C_{10}H_4\left<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right..$$

Gr. 10 di triazolacenaftenchinone si scaldano per 10 ore su b. m. bollente con una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e gr. 12,5 di idrato sodico in cc. 2500 di acqua. Il chinone passa a poco a poco in soluzione e alla fine della reazione risulta completamente disciolto. Si decolora il liquido dall'eccesso di permanganato con alcool, si filtra bollente dall'idrato di perossido di manganese, si concentra fortemente il volume del filtrato ad un decimo circa, si rifiltra e il nuovo filtrato si precipita all'ebollizione con eccesso di acido cloridrico. Per raffreddamento cristallizza il nuovo derivato dell'acido naftalico, che risulta puro con una nuova cristallizzazione dall'acqua acidulata con ac. cloridrico, in forma di finissimi aghi bianchi splendenti, fusibili a 218°.

trov. %: N 12,45.

per $C_{18}H_{11}O_4N_3$ calc. : 12.61.

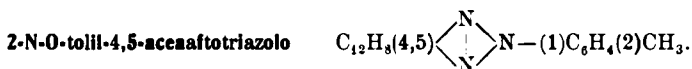
Seguendo il processo descritto per la preparazione del 4-fenilazo-5 aminoacenaftene e del 2-N-fenil-4,5-acenaftotriazolo, abbiamo ottenuto una numerosa serie di derivati analoghi, che descriviamo brevemente.

4 o-tolilazo-5-aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)\langle{}^{N_2(1)C_6H_4(2)CH_3}_{NH_2}$

Cristallizza dall'alcool nel quale è discretamente solubile specialmente a caldo in piccoli aghi rossi con riflesso metallico, fusibili a 175°.

trov. %: N 14,63.

per $C_{19}H_{17}N_3$ calc. : 14,63.

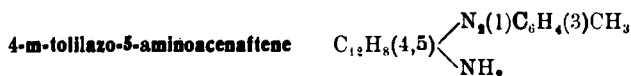
E' solubile in ac. solforico concentrato con colorazione rosso-violetta.

2-N-O-tolil-4,5-acenaftotriazolo $C_{12}H_8(4,5)\langle{}^{N}_{N}\rangle N-(1)C_6H_4(2)CH_3.$

Finissimi aghi bianchi dall'alcool, che si fondono a 100°.

trov. %: N 14,68.

per $C_{19}H_{15}N_3$ calc. : 14,73.

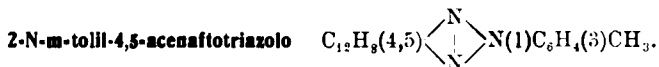
E' più solubile degli altri acenaftotriazoli descritti nei solventi organici ai quali comunica un'intensa fluorescenza azzurra.

4-m-tolilazo-5-aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)\langle{}^{N_2(1)C_6H_4(3)CH_3}_{NH_2}$

Si separa dall'alcool in finissimi aghi rossi, con riflesso metallico che si fondono a 171°.

trov. %: N 14,47.

per $C_{19}H_{17}N_3$ calc. : 14,63.

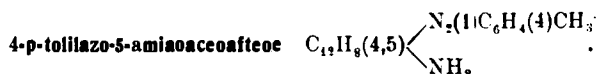
Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione violetta.

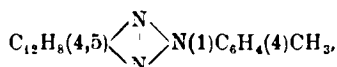
2-N-m-tolil-4,5-acenaftotriazolo $C_{12}H_8(4,5)\langle{}^{N}_{N}\rangle N(1)C_6H_4(3)CH_3.$

Cristallizza dall'acido acetico glaciale in fini aghi bianchi fusibili a 181°.

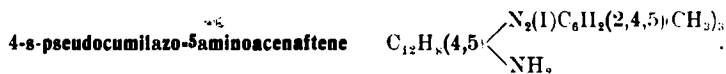
trov. %: N 14,85.

per $C_{19}H_{15}N_3$ calc. : 14,73.

Poco solubile nei solventi organici, dà con essi soluzioni dotate di fluorescenza azzurra intensa.

4-p-tolilazo-5-amiaoaceoafteoe $C_{12}H_8(4,5)\langle^{N_2(1)C_6H_4(4)CH_3}_{NH_2}$.

Si separa dall'alcool in lunghi aghi sottili di color rosso con riflesso metallico, fusibili a 154°, solubili in acido solforico con colorazione rosso violetta e ossidato si traforma in 2-p-tolil-4,5 acenaftotriazolo

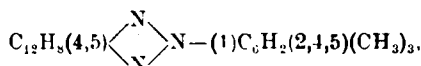
$$C_{12}H_8(4,5)\langle^{N}_{N}\rangle N(1)C_6H_4(4)CH_3,$$

che cristallizza dall'acido acetico e dall'alcool in fini aghi bianchi, fusibili a 198°.

4-s-pseudocumilazo-5aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)\langle^{N_2(1)C_6H_2(2,4,5)(CH_3)_3}_{NH_2}$.

Aghi di color rosso cupo con riflesso metallico dall'alcool, che si fondono a 170°.

trov. %: N 13,18.

per $C_{21}H_{21}N_3$ calc. : 13,33.

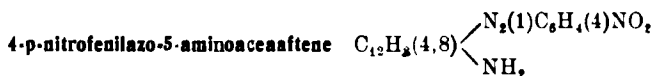
Molto solubile nei comuni solventi organici, forma coll'acido solforico concentrato una soluzione violetta. Ossidato si trasforma nel 2-N-s-pseudocumil-4,5-acenaftotriazolo:

$$C_{12}H_8(4,5)\langle^{N}_{N}\rangle N-(1)C_6H_2(2,4,5)(CH_3)_3,$$

che cristallizza dall'alcool in aghi bianchi, fusibili a 150°.

trov. %: N 13,56.

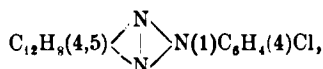
per $C_{21}H_{19}N_3$ calc. : 13,41.

Le soluzioni nei solventi organici sono fluorescenti; in acido solforico, come gli altri acenaftotriazoli, si scioglie con colorazione gialla.

4-p-nitrofenilazo-5-aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,8)\Big\langle\begin{matrix}N_2(1)C_6H_4(4)NO_2\\NH_2\end{matrix}$

Di color rosso bruno, con riflessi metallici, cristallizza dall'alcool in aghi finissimi, fusibili a 195°. E' solubile in acido solforico concentrato con colorazione rosso violetta.

4-p-clorofenilazo-5-aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)\Big\langle\begin{matrix}N_2(1)C_6H_4(4)Cl\\NH_2\end{matrix}$.

Dall'alcool si separa in aghetti rossi con riflesso metallico dorato fusibili a 184°, che ossidati si trasformano nel 2-N-p-clorofenil-4,5-acenaftotriazolo

$$C_{12}H_8(4,5)\Big\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\Big\rangle N(1)C_6H_4(4)Cl,$$

che dall'alcool o dall'acido acetico glaciale si ha in minutissimi aghi bianchi, fusibili a 223°.

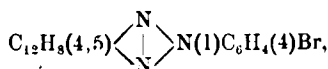
trov. %: Cl 11,44.

per $C_{18}H_{12}N_3Cl$ calc. : 11,62.

E' solubile nei solventi organici con magnifica fluorescenza azzurra, nell'acido solforico concentrato con colorazione gialla.

4-p-bromofenilazo-5-aminoacenaftene $C_{12}H_8(4,5)\Big\langle\begin{matrix}N_2(1)C_6H_4(4)Br\\NH_2\end{matrix}$

Lo si ha dall'alcool, dove è relativamente poco solubile, in aghetti rossi con riflesso metallico, fusibili a 185°. Ossidato fornisce il 2-N-p-bromofenil 4,5-acenaftotriazolo:

$$C_{12}H_8(4,5)\Big\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\Big\rangle N(1)C_6H_4(4)Br,$$

che cristallizza dall'acido acetico glaciale, e dall'alcool in aghi bianchi, fusibili a 231°.

trov. %: Br 22,48.
per $C_{18}H_{12}N_3Br$ calc. : 22,85.

Presenta, come gli acenaftotriazoli descritti precedentemente, delle soluzioni nei solventi organici fortemente fluorescenti in azzurro.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1925.

PIUTTI Arnaldo. — **Una rappresentazione didattica degli elementi.**

La rappresentazione del sistema periodico degli elementi, come è in generale adottata nelle nostre scuole di Chimica, non può dirsi del tutto soddisfacente, e ne sono una prova le numerose disposizioni che sono state successivamente proposte da diversi Autori.

Mi è sembrato che una rappresentazione particolarmente conveniente fosse quella di disporre gli elementi su di una spirale logaritmica, così diffusa in natura, la quale, mentre dà la idea di continuità, permette di disporre in modo quantitativo gli elementi in dipendenza del numero atomico.

Infatti la rappresentazione del peso atomico in funzione di un raggio vettore e di un angolo polare, in modo da aversi una funzione del tipo:

$$A = f(r\varphi)$$

specialmente se si pone:

$$A = r\varphi;\ (r = \varphi) r = \sqrt{A}$$

può dare una rappresentazione dei numeri atomici $\sqrt{A}$, ai quali sono legate le proprietà degli elementi.

Una rappresentazione di questo genere è dovuta a Loew [1] che ha preso come unità il raggio vettore e l'angolo polare dell'H.

Il Rydberg [2] nel suo importante lavoro sulla classificazione degli elementi ha dato tre disposizioni: La prima a quadro, analoga a quella

[1] Z. ph. Ch., 23, 1. [2] Lunds Universitäts Arskrift. N. 7, A fd. 2, Band 9, n. 18.

di Mendelejefi, ma divisa in gruppi. Una seconda a spirale, molto caratteristica, formata da quattro circoli corrispondenti ai quattro gruppi con centro E (O) (elemento elettronico con l'ordinale O) e riuniti a mezzo di ponti sui quali sono situati i gas nobili: gli elementi che posseggono la medesima valenza sono disposti sulle stesse orizzontali. Ed infine una terza rappresentazione tabulare, secondo una linea ondulata, somigliante alle curve di coesione.

Molte altre disposizioni sono state proposte e ultimamente anche una dal prof. G. Oddo ([3]). Ma in fondo la forma classica del sistema periodico, quale la concepì il grande chimico russo, rimane nelle sue linee generali, modificate successivamente dalle conoscenze che si sono andate man mano acquistando, ma talvolta anche rese inutilmente più complicate.

Ora, dal punto di vista didattico, si presenta spontanea la domanda: quale disposizione grafica conviene adottare per dare agli studenti una rappresentazione moderna della classificazione degli elementi?

La disposizione molto commendevole del Loew, che del resto era anteriore ai numeri d'ordine, e quelle più o meno complicate del Rydberg, non sono le più adatte allo scopo, che è di mostrare in modo semplice ed evidente le correlazioni fra pesi atomici e proprietà degli elementi, nonchè la loro disposizione periodica.

D'altronde anche la disposizione tabellare di Mendelejefi presenta l'inconveniente di non classificare le terre rare e di doverle includere come una parentesi nella tabella o di metterle fuori del tutto.

Dopo matura riflessione e diversi tentativi, mi sono fermato sulla rappresentazione della annessa figura e che mi pare adatta agli scopi dell'insegnamento, senza pretendere che essa esprima relazioni quantitative.

Gli elementi vengono disposti nell'ordine crescente del loro numero d'ordine su di una spirale formata da nove cerchi concentrici raccordati, in ognuno dei quali si dispongono successivamente le serie. Nella tavola murale, ognuna di queste è distinta da un colore diverso dalle altre; così anche i quattro elementi biogenetici, C, H, N ed O, che formano il punto di partenza del mio insegnamento di chimica organica, sono particolarmente distinti dagli altri.

Dal centro, in cui trovasi l'H, partono otto diametri, secondo gli ottanti, che contengono i diversi gruppi con le loro suddivisioni *a* e *b*, tranne il gruppo O degli elementi nobili e gli elementi del gruppo VIII.

([3]) Questa Gazzetta, 55, 149 (1925).

Le terre rare si susseguono regolarmente tra il La 57 e l'Hf 72 e si trovano, cosa da notare, nell'ottante opposto a tale gruppo.

Nella tabella sono segnati i pesi atomici più recenti ed anche gli isotopi sin qui meglio determinati.

Praticamente ho visto che questa rappresentazione è facilmente ritenuta dagli studenti e la pubblico perciò senza volerle dare per ora un carattere definitivo, a cui meglio si presterebbe una spirale logaritmica, che, del resto non potrebbe essere facilmente contenuta nei limiti ristretti di un quadro da lezione.

Napoli. — Istituto di Chimica organica dell'Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

LASSIFICAZIONE PERIODI

Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.. . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chem
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenchemie.

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst	The Analyst.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	Buletinul societatei de chimie din Romania.
Chem. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	Chimie & Industrie.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	Moniteur scientifique.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
Radium	Radium.
Rec. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LV. NOVEMBRE 1925 Fasc. XI.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Bernardi A. e Piacentini G. — Nuove combinazioni del cobalto coi nitrofenoli. (6-X-925).

Ciusa R. e Barattini G. — Sulla reazione di Doebner. - V. (20-X-925)

Mazzucchelli A. — Sulla densità delle soluzioni acquose di alcuni perclorati. (3-X-925).

Porlezza C. e Gatti U. — Azione dell'idruro di calcio su composti inorganici. - *a*) Disgregazione degli alogenuri d'argento AgCl, AgBr, AgI. (5-X-925).

Vanzetti B. L. e Manca E. — Contributo alla conoscenza dei processi elettrolitici in chimica organica. - Sulla scomposizione elettrolitica dell'etil-tartrato alcalino. (10-X-925).

PLANCHER G. e GHIGI E. — Sulla costituzione del fenilpirrolo di O. Fischer e E. Hepp [1].

In un lavoro recente [2] avendo avuto occasione di notare che il benzolazo-N-fenilpirrolo preparato dall'N-fenilpirrolo, ottenuto per distillazione del mucato di anilina, fonde a 49 50°, e che quello dell'α-fenilpirrolo fonde a 116° invece che a 112° come lo descrissero Kothinsky e Soloweitschik [3], pensammo che quello descritto da O. Fischer e E. Hepp, come benzolazo-N-fenilpirrolo [4] fondente a 117°, preparato dal fenilpirrolo ottenuto dagli stessi autori, trattando con bromobenzolo il pirrolato potassico, non fosse tale, ma fosse identico al benzolazo-α-fenilpirrolo da noi preparato e fondente a 116°, e di conseguenza il fenilpirrolo di O. Fischer e E. Hepp fosse α-fenilpirrolo anzichè N-fenilpirrolo; e, giacchè possedevamo i due fenilpirroli isomeri sopradetti, oltre ai benzolazoderivati sunnominati ne preparammo anche i due p-anisolazoderivati, che risultarono così: quello dell'N-fenilpirrolo, giallo fondente a 101°; quello dell'α fenilpirrolo verde fondente a 141°.

Riprendendo ora questa ricerca abbiamo voluto dimostrare direttamente, quello che avevamo prima dedotto per via indiretta.

Perciò ripetemmo la preparazione di O. Fischer e E. Hepp e del fenilpirrolo ottenuto facemmo i due azoderivati, essi risultarono identici a quelli dell'α-fenilpirrolo.

È così dimostrato che anche nella reazione del bromobenzolo col pirrolato potassico, avviene lo stesso fatto notato per gli alogeni derivati alchilici, cioè che il radicale fenilico come quelli alchilici passa dalla posizione N- nella posizione α-.

Dovrà quindi togliersi dalla letteratura l'affermazione che dal pirrolato potassico e bromobenzolo si formi l'N-fenilpirrolo. Si forma invece, benchè con scarso rendimento l'α-fenilpirrolo, secondo la regola di Ciamician relativa a queste reazioni.

Preparazione del fenilpirrolo, secondo O. Fischer e E. Hepp.

Gli autori su citati non descrivono con dettaglio la loro preparazione, perciò noi credemmo di metterci nelle migliori condi-

[1] Vedi Rendiconto della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna (31 maggio 1925). [2] Questa Gazzetta, 55, 49 (1925). [3] Ber., 42, 2508. [4] Ber., 19, 2251.

zioni per evitare trasposizioni, operando alla più bassa temperatura possibile.

E così, il pirrolato potassico preparato dal pirrolo, in soluzione bollente di toluolo secco e in corrente di idrogeno, con potassio metallico, lavato con etere e seccato nel vuoto, fu chiuso in tubo col doppio della quantità calcolata di bromobenzolo e scaldato a 150° per 7 ore.

Il contenuto del tubo fu poi distillato al vapor d'acqua, e l'estratto etereo seccato su potassa calcinata fu distillato frazionatamente. Intorno a 150° distillò l'eccesso di bromobenzolo, quindi la temperatura salì a 270°. (L'N fenilpirrolo distilla già a 234°) e passò un liquido gialliccio vischioso che tosto solidificò. Questo, cristallizzato dall'etere di petrolio fuse già dopo una cristallizzazione a 115° dimostrando così di non essere N fenilpirrolo che fonde a 61°. (L'α-fenilpirrolo puro fonde a 129°).

Questo prodotto era in piccola quantità, giacchè eravamo partiti da poco pirrolo e il rendimento della reazione è piccolo, avendo noi operato a temperatura relativamente bassa. Tuttavia anche con questa piccola quantità siamo arrivati a risultati positivi.

Benzolazo α-fenilpirrolo. — Gr. 0,20 del fenilpirrolo così ottenuto, sciolti in 10 cc. di alcool, addizionati di gr. 0,46 di acetato sodico, e fortemente raffreddati vennero trattati con la quantità calcolata di cloruro di fenildiazonio (corrispondente cioè a gr. 0,126 di anilina) e lasciati a sè in ghiacciaia per diverse ore. Per aggiunta di ghiaccio e acqua precipitò l'azoderivato che ripetutamente cristallizzato da poco alcool caldo diluendo con acqua, si ebbe sotto forma di aghi a rosetta identici a quelli da noi descritti.

Per farne l'analisi, data la piccola quantità, e non potendo temporaneamente usare del metodo microanalitico di Pregl, per mancanza delle relative canne infusibili, usammo quest'artificio: mescolammo la nostra sostanza con circa ugual peso di benzolazo α fenilpirrolo altrimenti preparato, riconosciuto purissimo per analisi precedente, avemmo così gr. 0,1202 di sostanza che sottoponemmo all'analisi col metodo di Dumas. Essa diede risultati esatti:

trov. %: N 17,2.

per $C_{16}H_{13}N_3$ calc. : 17.

P-anisilazo-α-fenilpirrolo. — Operammo nello stesso modo con gr. 0,35 di fenilpirrolo, gr. 17 di alcool e gr. 0,8 di acetato sodico e col prodotto di diazotazione di gr. 0,3 di p anisidina. Il prodotto era verde e dopo ripetute cristallizzazioni fuse a 140-141°. E' identico a quello già da noi descritto ([5]). Mescolato in parti uguali con p-anisilazo-

([5]) Questa Gazzetta, 55, 51.

α-fenilpirrolo purissimo ottenuto per altra via, fu sottoposto alla determinazione dell'azoto con metodo di Dumas.

trov. %: N 15,17.

per $C_{17}H_{15}N_3O$ calc. : 15,16.

Queste esperienze provano che il fenilpirrolo di O. Fischer e E. Hepp è α-fenilpirrolo.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

OLIVERI-MANDALÀ E. — Influenze di solubilità. (I coefficienti di temperatura). - Nota I.

Per una sostanza la quale in un dato solvente e ad una stessa temperatura presenta una determinata solubilità, è nota l'eguaglianza:

$$K = C$$

in cui C indica la concentrazione della soluzione satura alla temperatura T e K la costante di equilibrio. La variazione di C con la temperatura si può calcolare applicando la nota formula dell'isocora di van't Hoff:

$$\frac{d \log C}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

ove q rappresenta il calore assorbito o sviluppato nella dissoluzione. Integrando quest'ultima equazione nell'ipotesi che q si mantenga costante in un piccolo intervallo di temperatura, dalla variazione di solubilità dell'acido succinico nell'acqua a differenti temperature, van't Hoff ha calcolato il calore di soluzione di questa sostanza ed in modo analogo Kohlrausch e Rose, dalle misure di conducibilità elettrica di una soluzione satura di cloruro di argento ad una serie di temperature diverse, calcolarono pure il calore di soluzione del cloruro di argento.

Ora il Rothmund [1] per il primo e qualche altro autore dopo di lui hanno applicato la formula di van't Hoff nei fenomeni d'influenza

[1] Z. phys. chem., 33, 400 (1900).

di solubilità [2] per calcolare dai coefficienti di temperatura di solubilità, il calore di soluzione, allo scopo di stabilire se talune influenze di solubilita fossero dovute oppur no a reazioni chimiche fra sostanza disciolta e soluzione.

Il criterio fin'ora seguito in moltissimi casi per comprovare che le influenze di solubilità sono d'ascriversi alla formazione di complessi molecolari esistenti in soluzione, è stato quello di applicare il metodo ebullioscopico o crioscopico od anche quello della conducibilità elettrica.

Altri criteri si sono applicati in casi speciali: così per la questione tanto dibattuta dell'esistenza o meno in soluzione acquosa di alcuni polioduri specialmente alcalini, oltre ai metodi precedentemente accennati, si sono fatte ricerche sui rapporti di ripartizione dell'iodio nelle soluzioni acquose di ioduri alcalini ed in solfuro di carbonio da Dawson [3], Jakovkin [4], Burgess e Chapmann [5], sulle determinazioni delle forze elettri che daLaurie [6] degli spettri d'assorbimento da Tinkler [7], di diffusione da Parson e Corliss [8] e via di seguito.

Or il metodo applicato da Rothmund è il seguente: Egli nello studio della solubilità della feniltiocarbanilide in una stessa soluzione salina trovò che il rapporto:

$$1)\qquad \frac{1}{n}\,\frac{lo-l}{lo} = \text{cost.}$$

[2] Sono ormai abbastanza note nella letteratura chimica sostanze la cui solubilità in un dato solvente è considerevolmente aumentata per l'aggiunta di altre sostanze (influenze di solubilità). In generale tale fenomeno, il quale è stato osservato sia in chimica inorganica che in molte sostanze organiche — fatto quest'ultimo che ha avuto una larga applicazione nella pratica farmaceutica e nella terapia — è attribuito alla formazione di complessi molecolari più o meno stabili e piu solubili.

Con questa ipotesi si è spiegata, ad esempio, l'aumentata solubilità dell'iodio nelle soluzioni di ioduro potassico, come anche quella degli alogeni nei rispettivi sali alogenati e negli idracidi corrispondenti; dell'ioduro di mercurio nell'ioduro di potassio ecc. Ancora più numerosi sono gli esempii nella chimica organica. Ricordo fra l'altro le coppie caffeina-benzoato sodico e caffeina-salicilato sodico (Pellini), antipirina-tiosamina ed antipirina-caffeina (Bargellini), acido palmitico-acido lauricinico (Waenting e Pescheck), carbanilide-soluzioni saline (Rothmund), fenilsolfurea-soluzioni saline. acido borico-acido ossalico (Herz), acido benzoico-destrosio ed acido salicilico-destrosio (Hoffmann e Langbeck), pirofosfato ferrico-pirofosfato sodico (Oliveri), ecc.

[3] J. chem. soc., 79, 328 (1901). [4] Z. phys. chem., 13, 539 (1890). [5] J. chem. soc., 85, 130 (1904). [6] Z. phys. chem., 67, 627 (1909). [7] J. chem. soc., 91, 996 (1907) e seg. [8] J. Am. chem. soc., 32. 1367 (1910).

e quindi anche:

$$2)\quad \frac{l}{lo} = \text{cost.}$$

è indipendente dalla temperatura.

Nell'eguaglianza 1) n rappresenta la concentrazione del sale, lo la solubilità della sostanza nell'acqua ed l la solubilità della stessa sostanza nella soluzione.

Dalla eguaglianza 2) facendo i logaritmi e derivando rispetto a T si ottiene:

$$3)\quad \frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log lo}{dT} = o$$

e con l'applicazione dell'equazione di van't Hoff per il calcolo del calore di soluzione q si ha dalla 3):

$$4)\quad \frac{d \log l}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

$$5)\quad \frac{d \log lo}{dT} = -\frac{qo}{RT^2}$$

in cui qo rappresenta il calore della sostanza nell'acqua e q quello nella soluzione salina.

Dalle due ultime uguaglianze 4 e 5 tenendo conto della terza si ottiene:

$$q = qo$$

cioè che nella dissoluzione della sostanza in acqua viene assorbito lo stesso calore che nella dissoluzione della stessa sostanza nella soluzione salina. La conclusione quindi alla quale perviene Rothmund con l'applicazione della termodinamica ai casi di influenze di solubilità è che l'abbassamento della solubilità della feniltiocarbanilide non è dovuto ad una reazione chimica della sostanza col sale disciolto.

Con questo criterio si è creduto di aprire una nuova via di ricerche per stabilire in quali casi le influenze di solubilità siano dovute a reazioni chimiche, e seguendo lo stesso ordine di idee di Rothmund, Abegg e Riesenfeld ([2]) hanno eseguito una serie di ricerche di solu-

([2]) Z. phys. chem., **40**, 84 (1902).

bilità dell'ammoniaca in differenti soluzioni saline, dimostrando che lo abbassamento relativo di solubilità calcolato con la formula:

$$\frac{lo-l}{nlo}$$

in cui è lo la solubilità dell'ammoniaca nell'acqua, l la solubilità nella soluzione salina sperimentata ed n la concentrazione del sale, ha lo stesso valore numerico non solo in una serie di esperienze con un sale a concentrazioni diverse, ma anche con sali a differenti concentrazioni.

Da queste esperienze pertanto, dalle quali risultò che lo stesso abbassamento di solubilità soffre l'ammoniaca in soluzioni saline differenti, gli A.A. trassero la conclusione che l'influenza reciproca di solubilità fra sostanza disciolta e soluzione è di natura puramente fisica, essendo del tutto improbabile che una pretesa azione chimica fra le diverse soluzioni e l'ammoniaca disciolta potesse dare uguali risultati quantitativi. Però in alcuni casi furono osservati da Abegg e Riesenfeld delle deviazioni al comportamento generale dell'ammoniaca, nel senso che in qualche soluzione salina, come ad esempio nelle soluzioni di cloruri alcalini, gli abbassamenti relativi di solubilità risultarono più grandi.

Gli A.A. per provare con una via del tutto indipendente se queste anomalie nella solubilità fossero dovute a reazioni chimiche in soluzioni fra ammoniaca e cloruri alcalini, adoperarono il criterio inverso seguito da Rothmund. Secondo Rothmund l'azione reciproca fra feniltiocarbanilide e soluzioni saline non determinò alcun effetto termico e quindi non ebbe luogo reazione chimica fra soluzione e sostanza disciolta. Inversamente quindi un'azione chimica fra soluzione e sostanza disciolta dovrebbe produrre un effetto termico, ciò che si può dedurre dalla variazione del coefficiente di solubilità con la temperatura, o in altre parole in tali casi il coefficiente di temperatura dovrebbe risultare differente da zero.

Seguendo tale criterio gli A.A. sopra ricordati esaminarono il relativo abbassamento di solubilità dell'ammoniaca nei diversi sali a due temperature diverse ed i risultati di tali ricerche sono riportati nello specchietto che segue:

Abbassamento relativo di solubilità dell'NH_3

	sali	25°	60°
n.	K_2CO_3	0,30	0,23
»	KOH	0,26	0,24
»	NaCl	0,13	0,07
»	LiCl	0,14	0,05
»	CH_3COOK	0,21	0,19

Poichè da queste ricerche risulta che solamente nelle soluzioni dei cloruri il coefficiente di solubilità dell'ammoniaca sensibilmente varia con la temperatura, gli A.A. conclusero che tra cloruri alcalini ed ammoniaca avviene in soluzione acquosa una reazione chimica.

Anche Fox nello studio della solubilità dell'anidride solforosa nelle soluzioni acquose di sali, volle applicare lo stesso criterio per scoprire l'esistenza di composti salini con l'anidride solforosa. Egli determinò i valori dell'espressione:

$$\frac{1}{n} \frac{lo-l}{l}$$

alle due temperature di 25° e 35°, e dalle misure di solubilità dell'anidride solforosa nelle diverse soluzioni calcolò il calore di soluzione per mezzo della formula:

$$q = \frac{d \log \frac{lo}{l}}{dT} 2T^2$$

Da queste esperienze Fox dedusse che i composti che forma l'anidride solforosa con l'ioduro potassico, l'ioduro di cadmio ecc. sono esotermici, mentre risultarono endotermici gli altri. Rispetto poi ai solfati esaminati l'anidride solforosa si comporta chimicamente indifferente, perchè alle due temperature alle quali furono eseguite le esperienze di solubilità, i relativi coefficienti risultarono uguali, onde si deduce che $q = o$. In generale poi l'A. osservò che per gli altri sali l'effetto termico è molto piccolo, il che è da mettersi in accordo con la poca stabilità dei complessi formatisi.

Infine lo stesso criterio fu adoperato da Mc. Lauchlan [10] nello studio dell'influenza di solubilità dell'iodio, del bromo e dell'idrogeno

[10] Z. phys. chem., **44**, 600 (1903).

solforato in molte soluzioni saline. In queste determinazioni si tratta tanto di sali i quali provocano un abbassamento nella solubilità degli alogeni in soluzione acquosa, come i solfati di sodio e di potassio, quanto di sali aloidi pei quali per altre vie era stato pienamente dimostrata e confermata la presenza in soluzione di complessi molecolari.

Dalle esperienze eseguite da Mc. Lauchlan risulta che i coefficienti di temperatura sono abbastanza piccoli anche per quei casi di solubilità in cui era da ritenersi fondata una reazione chimica fra sostanza disciolta e soluzione; talchè l'A. giustamente ne argomenta che anche in tali casi in cui senza dubbio è avvenuta in soluzione una reazione il coefficiente di temperatura può essere molto piccolo o nullo, o ciò ch'è lo stesso la reazione mostra un effetto termico estremamente piccolo, è però conclude Mc. Lauchlan che si può considerare la presenza di un coefficiente di temperatura come prova di un effetto termico e quindi di una reazione avvenuta fra la sostanza che si trova in soluzione e quella che si è disciolta, ma non può la mancanza di un coefficiente di temperatura addursi come prova della inesistenza di una reazione chimica.

Di fatto un tale criterio di determinare nei casi d'influenze di solubilità, i coefficienti di temperatura e corrispondentemente l'effetto termico delle solubilità della sostanza nella soluzione esaminata, allo scopo di potere stabilire o escludere se è avvenuta una reazione chimica fra sostanza disciolta e soluzione, non è del tutto rigoroso, come può dimostrarsi con le seguenti considerazioni teoriche.

La formula con la quale nelle influenze di solubilità si calcolò il calore q dai coefficienti di temperatura è la seguente:

$$q = \frac{d \log \frac{lo}{l}}{dT} RT^2$$

Essa si ricava nel seguente modo: se lo è la solubilità della sostanza nel solvente, la variazione di lo con la temperatura è data dall'equazione:

$$1) \quad \frac{d \log lo}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

ove q rappresenta il calore di soluzione della sostanza nel solo solvente.

Se l rappresenta poi la solubilità della stessa sostanza nella soluzione, la variazione di l con la temperatura dovrebbe essere data pure da:

$$2) \quad \frac{d \log l}{dT} = \frac{qo}{RT^2}$$

in cui q_1 rappresenterebbe il calore di soluzione della stessa sostanza nella soluzione; per cui se $l > lo$, l'effetto termico q che noi calcoliamo e che è dovuto all'influenza della seconda sostanza disciolta nella soluzione sarà dato da:

$$3)\qquad \frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log lo}{dT} = \frac{q_1 - q}{RT}$$

e facendo:

$$q_1 - q = Q$$

si otterrà dalla 3):

$$4)\qquad \frac{d \log \frac{lo}{l}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Ma in questo calcolo che si basa sull'applicazione della formula di van't Hoff, si presuppongono valide le equazioni 1 e 2, cioè si ammette in altre parole che le due soluzioni seguono le leggi della pressione osmotica.

Or se con tale ipotesi si può rendere leggittima l'applicazione della formula 1 (ove sempre si tratti di soluzioni diluite nelle quali è da escludere qualsiasi azione fra soluto e solvente), non sarà lo stesso per la formula 2, nell'applicazione della quale dovrebbe essere implicitamente ammesso che ai fenomeni d'influenze di solubilità possano estendersi le leggi della pressione osmotica.

Ciò costituisce pertanto oltre che una contradizione in termini, un grave errore nell'applicazione della formula di van't Hoff, onde e la formula 2 e tanto meno la 4 non possono servire in questi casi per il calcolo di Q.

A mostrare sperimentalmente come il criterio della determinazione dei coefficienti di temperatura della solubilità nei fenomeni d'influenza di solubilità o quello del calcolo dell'effetto termico q ricavato dalla formula 4 precedente, non costituisca una base sicura per la conoscenza di una eventuale azione chimica fra soluzione e sostanza disciolta, ho creduto opportuno eseguire alcuni calcoli.

Così dalle esperienze di solubilità del bromo nelle soluzioni di bromuro di potassio fatte da Boericke ([11]) alle temperature di 0° e 25° ho calcolato i valori di q a differenti concentrazioni.

([11]) **Z. Elektrochemie. 11**, 57 (1905).

La prima colonna indica il rapporto fra la concentrazione del bromo aggiunto e quella del bromuro di potassio in grammo-molecole per litro alla temperatura di 0°, la seconda lo stesso alla temperatura di 25°, nella terza colonna invece di d log S : dt, trattandosi di piccoli intervalli di temperatura si è preso il valore ΔlogS—Δt, in cui con S si indicano i rapporti precedenti Br:KBr. Infine con q si indica l'effetto termico calcolato con la formula precedente:

$\left[\frac{Br}{KBr}\right]_{0^0}$	$\left[\frac{Br}{KBr}\right]_{25^0}$	$\frac{\Delta \log_{10} S}{\Delta t}$	q
1,48	1.27	0,00265	— 215
1,31	1,18	0,00181	— 147
1.27	1,11	0,00234	— 190

Dai dati di Worley [12] si calcola:

$\left[\frac{Br}{KBr}\right]_{18^0}$	$\left[\frac{Br}{KBr}\right]_{26^0}$	$\frac{\Delta \log_{10} S}{\Delta t}$	q
1,86	2,08	0,00607	+ 529
1,87	1,94	0,00200	+ 174
2,00	2,14	0,00367	+ 320
1,99	2.05	0,00161	+ 140

Dalle esperienze di Ohlendoff [13] sulla solubilità dell'iodio nelle soluzioni seminormali di ioduro potassico si calcola:

$\Delta \log_{10} S : \Delta t$	q
0,00170	+ 142
0,00283	+ 237
0,00244	+ 204

Dalla solubilità della caffeina nelle soluzioni acquose di benzoato sodico ho calcolato in base ai dati di Pellini [14] i coefficienti di solubilità alle temperature di 25° e di 40° a differenti concentrazioni.

I risultati sono:

[12] J. chem. soc., 87, 1107 (1905). [13] Z. anorg. allgem. chem., 78, 41 (1912). [14] Atti acc. Lincei, 19, 329 (1910).

$\left[\frac{l-lo}{l}\right]_{25^0}$	1,35	1,53	1,71	1,95
$\left[\frac{l-lo}{l}\right]_{40^0}$	0,93	1,56	1,63	

Costruendo la curva in modo da riportare sulle ordinate il rapporto concentrazione benzoato sodico : concentrazione caffeina espresso in grammo molecole per litro e sulle ascisse le concentrazioni della caffeina, ho calcolato per interpolazione i coefficienti di solubilità (l—lo):l alle due temperature ed alla stessa concentrazione, onde risulta :

25°	1,35	1,53	1,71	1,95
40°	0,80	1,20	1,33	1,40

Con questi dati si calcola il calore q di soluzione :

$\Delta \log_{10} S:\Delta t$	q
0,0151	— 1408
0,0070	— 653
0,0071	— 662
0,0095	— 886

Dalle esperienze di solubilità dell'ammoniaca nelle soluzioni saline eseguite da Abbegg e Riesenfeld [15] si ha :

Abbassamento relativo di solubilità dell'ammoniaca in soluzione normale di K_2CO_3 a 25° 0,30 ; alla temperatura di 60° 0,23.

In una soluzione normale di NaCl alle temperature di 25° e 60° gli A.A. hanno ottenuto rispettivamente i valori 0,13 e 0,07.

Da questi dati si calcola :

$\Delta \log_{10} S:\Delta t$	q
0,00380	— 329
0,00768	— 767

Dai dati di solubilità dell'acido salicilico nelle soluzioni acquose di destrosio, calcolando i coefficienti di solubilità in base ai dati di Hoffmann e Langbeck [16] si ottiene :

a 25°	$0,088.10^{-2}$	$0,070.10^{-2}$	$0,074.10^{-2}$	$0,072.10^{-2}$
a 35°	$0,0055.10^{-2}$	$0,097.10^{-2}$	$0,091.10^{-2}$	$0,101.10^{-2}$

(15) Z. phys. chem., 40, 84 (1902). (16) Z. phys. chem., 51, 401 (1905).

da cui si calcola:

$\Delta \log_{10} S : \Delta t$	q
0,02041	— 1973
0,01416	+ 1299
0,00898	+ 824
0,01431	+ 1313

Da tutti questi esempi citati dovrebbero quindi trarsi le seguenti erronee deduzioni:

1. che l'aumentata solubilità del bromo nelle soluzioni di bromuro di potassio, come quella dell'iodio nelle soluzioni acquose di ioduro potassico non è dovuta ad un fenomeno chimico, data la piccolezza del valore di q, o tutt'al più dovrebbe escludersi una grande affinità fra l'alogeno e la sostanza disciolta e corrispondentemente dovrebbe ammettersi una grande instabilità di questi pretesi composti esistenti in soluzione acquosa;

2. che la caffeina con il benzoato sodico in soluzione nell'acqua dà dei composti di addizione molto più stabili che quelli precedenti, dato il valore elevato di q;

3. che l'ammoniaca oltre che con i cloruri mostra anche con i carbonati alcalini in soluzione acquosa la tendenza a formare dei composti di addizione;

4. che l'acido salicilico forma con le soluzioni acquose di destrosio dei composti di addizione molto stabili, in conseguenza dell'alto valore di q.

Conclusioni. — Da quanto è stato precedentemente esposto in questa Nota risulta che l'isocora di van't Hoff non si può applicare:

1. quando si voglia calcolare il calore di soluzione nei casi di influenze di solubilità;

2. conseguentemente risulta inesatto il criterio di dedurre dalla grandezza del calore di soluzione la presenza o meno di un fenomeno chimico o meglio di un'azione chimica fra sostanza disciolta e soluzione.

Siena. — **Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.**

OLIVERI-MANDALÀ E. — Influenze di solubilità. (I coefficienti molecolari di solubilità). - Nota II.

Nella Nota che precede si è detto che i risultati delle ricerche sopra le influenze di solubilità di solito si esprimono con le formule seguenti:

$$\text{I)}\quad \frac{lo-l}{l}\,\frac{1}{n} \qquad\qquad \text{II)}\quad \frac{l-lo}{lo}\,\frac{1}{n}$$

ove lo ed l rappresentano rispettivamente la solubilità della sostanza in acqua e nella soluzione, n indica la concentrazione di detta soluzione.

Con la formula I si calcola l'abbassamento molecolare di solubilità, con la II l'aumento molecolare di solubilità. In alcuni casi, come è stato precedentemente discusso, tali abbassamenti ed aumenti sono indipendenti dalla temperatura, laddove in altri casi essi variano con la temperatura.

Per quanto riguarda la dipendenza dalla concentrazione è da notare alcune regolarità già osservate. Così nel caso d'influenze di piccole quantità di sali sulla solubilità di sostanze non elettrolite in acqua, Setschenoxw [1] trovò la seguente relazione:

$$\frac{1}{n}\log\frac{lo}{l} = \text{cost.}$$

mentre un'altra legge:

$$\frac{lo-l}{lon} = \text{cost.}$$

trovò Jahn avvalendosi delle determinazioni di Gordon [2] sulla solubilità dell'ossidulo di azoto in differenti soluzioni saline [3].

E' da osservare che solo in pochi casi il coefficiente di solubilità calcolato con le formule I o II è indipendente dalla concentrazione e quindi:

$$\frac{1}{n}\,\frac{lo-l}{lo} = \text{cost.}$$

(1) Ann. chim. phys., **25**, 226 (1892). (2) Z. phys. chem., **18**, 1 (1895). (3) Cfr. *Rothmund*, Loslischkeitsbeeinflussung Leipzig (1907).

Iu generale si ha che esso è funzione della concentrazione della soluzione:

$$\frac{1}{n} \frac{lo-l}{lo} = \varphi(n)$$

Sulla natura di questa funzione è da rilevare come essa sia diversa anche in quei casi di influenze di solubilità che riguardano fenomeni della stessa natura chimica, come ad esempio nel caso della solubilità degli alogeni nelle soluzioni di sali aloidi, in cui, come è noto, è generalmente ammesso che si formino dei polialogenuri instabili.

Di fatti io ho calcolato in base a misure di solubilità già riportate in Note precedenti, il tipo di alcune di queste funzioni.

Nel caso della solubilità dell'iodio nelle soluzioni di acido iodidrico si ha [1]: Indicando con **I** la concentrazione dell'iodio in grammi-molecole per litro e con HI quella dell'acido iodidrico pure in gr. mol. per litro risulta che con l'ammontare della concentrazione dell'iodio cresce il rapporto I:HI, come risulta dal seguente specchietto:

HI	I	I:HI
0,3120	0,1620	0,519
0,4320	0,2345	0,554
0.5000	0,2887	0,597
0,6350	0,3937	0,620

Il rapporto I:HI non è costante ma risulta una funzione lineare di HI.

Difatti se sulle ordinate riportiamo il rapporto I:HI e sulle ascisse le concentrazioni HI dell'acido iodidrico si ottiene una linea retta la cui equazione è la seguente:

$$y = b + x\,tg\alpha$$

$$b = 0{,}44 \qquad e \qquad tg\alpha = 0{,}303$$

La stessa legge si è verificata nelle esperienze di solubilità del cloro nelle soluzioni di acido cloridrico [2].

HCl	Cl	Cl:HCl
1,550	0,00451	0,0039
1.872	0,00842	0,0045
2.500	0,0127	0,0051
3,000	0 0174	0,0058
4,101	0,0278	0,0068

(1) *Oliveri*, questa Gazzetta. **50**, I. 273 (1920). (2) *Oliveri* ed *Angenica*, ib.. 89.

ponendo (Cl:HCl).10000 si ha:

$$b = 26 \quad e \quad tg\alpha = 1,04$$

e calcolando con la formula : $y = b + x tg\alpha$ si ottiene:

per $x = HCl =$ 18,72 2,5 30 risulta
$y =$ 45 52 57

mentre i valori sperimentali sono: 45. 51, 58.

Per le soluzioni di bromo in acido bromidrico ([6]) adoperando lo stesso metodo rappresentativo cioè riportando sull'asse delle ordinate il rapporto concentrazione del bromo aggiunto: conc. acido bromidrico, e sulle ascisse le concentrazioni dell'acido bromidrico si ottiene una retta la cui equazione è rappresentata dà:

$$y = \text{cost.}$$

cioè il rapporto Br:HBr è costante.

Per quanto riguarda la solubilità del cloro nelle soluzioni di cloruro di sodio ([7]) il coefficiente di solubilità dell'alogeno diminuisce con il crescere della concentrazione del cloruro sodico e si mantiene costante invece con l'applicazione della formula seguente:

$$\frac{lo - l}{lo} = kn$$

ossia la diminuzione della solubilità del cloro nella soluzione di cloruro sodico è proporzionale alla potenza $^2/_3$ della concentrazione del sale.

Ciò risulta meglio confrontando la tabella della Nota citata.

Riesce interessante l'esaminare ancora il comportamento dell'iodio nelle soluzioni di ioduro potassico. Dalle misure di solubilità eseguite da Weith e Dossios ([8]) e che io ho trasformate in grammi-molecole per litro, risulta:

KI	I	I:KI
0,108	0,046	0,413
0,190	0,0905	0,468
0,278	0,143	0,510
0,357	0,188	0,523
0,423	0,237	0,544
0,522	0,290	0,533
0,604	0,346	0,572
0,664	0,391	0,587
0,716	0,440	0,614
0,761	0,476	0,622

([6]) *Oliveri*, l. c. ([7]) Ibidem. ([8]) Z. fur. chem., pag. 379 (1869).

Se chiamiamo con y il rapporto I;KI cioè il quoziente delle concentrazioni espresse in gr. mol. per litro dell'iodio aggiunto e dell'ioduro potassico esistente in soluzione e prendiamo sulle ordinate dei segmenti proporzionali, con x le concentrazioni I dell'iodio sulle ascisse, la curva la quale esprime le variazioni di I : KI in funzione di KI è data da:

$$y = A - B\,e^{-ax}$$

ove *A*, *B* *a* rappresentano tre costanti ed *e* la base dei logaritmi.

Nell'eguaglianza precedente se facciamo:

$$x = \infty \text{ sarà } y = A = 62$$
$$x = 0 \text{ sarà } y = 62 - B = 30 \text{ e } B = 32$$

per x = 40 avremo:

$$32\,e^{-40a} = 62 - 54$$

da cui otteniamo a = 0,0346. Con questi dati si può costruire la curva.

Ho calcolato anche dalle esperienze di J. M. Bell e M. L. Buckley [1] sulla solubilità dell'iodio rispettivamente nelle soluzioni di bromuro sodico e bromuro potassico e del bromo in bromuro di sodio i soliti rapporti, ed ho trovato che mentre nelle due prime esperienze questi rapporti diminuiscono col crescere della concentrazione salina:

$$\frac{1}{NaBr} = 0{,}028 \qquad 0{,}023 \qquad 0{,}020 \qquad 0{,}017 \qquad 0{,}018$$

$$\frac{1}{KBr} = 0{,}034 \qquad 0{,}031 \qquad 0{,}028 \qquad 0{,}027$$

nelle esperienze di solubilità del bromo nelle soluzioni di bromuro di sodio questi rapporti crescono con l'aumentare della concentrazione:

$$\frac{Br}{NaBr} = 2{,}75 \qquad 2{,}80 \qquad 3{,}09 \qquad 3{,}45$$

Per quanto riguarda i casi d'influenza di solubilità nel campo della chimica organica è da osservare che non si trova alcuna regolarità nel rapporto conc. sostanza disciolta : conc. soluzione.

Mentre nella maggioranza dei casi questo rapporto cresce con la concentrazione della soluzione, come risulta eseguendo i calcoli in base

(1) J. Am. chem. soc., 34, 10 (1912).

ai dati sperimentali della solubilità della caffeina in benzoato sodico ([10]) dell'acido laurinico ([11]), della coppia acido borico acido ossalico ([12]), in pochi casi tali rapporti si mantengono costanti indipendenti cioè dalla concentrazione della sostanza disciolta, come risulta dalle esperienze da me fatte ([13]) sulla solubilità del pirofosfato ferrico e del pirofosfato sodico nelle soluzioni di pirofosfato ferrico e del pirofosfato ferrico nelle soluzioni di citrato sodico.

In un solo caso, per quanto è a mia conoscenza, il quoziente di solubilità si abbassa col crescere della concentrazione della soluzione. Ciò è stato verificato nelle esperienze di solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina ([14]).

Nei casi in cui la solubilità di una sostanza diminuisce con l'aggiunta di altre sostanze o nei casi in cui le influenze di solubilità sono molto piccole, la variazione di solubilità non segue la formola:

$$\frac{lo-l}{lo} \quad \frac{1}{n}$$

come ad esempio nelle esperienze di Thorin ([15]) sulla solubilità della feniltiourea nelle soluzioni saline di cloruro di litio, bromuro sodico, ioduro di sodio ecc., ed in quelle di Hoffmann e Langbeck ([16]) che trattano della solubilità dell'acido benzoico e dell'acido salicilico nelle soluzioni di destrosio.

Da questa Nota la quale è servita a completare quella precedente risulta:

1. che nei fenomeni d'influenza di solubilità sia che riguardano sostanze non elettrolita che elettrolita il rapporto conc. sostanza disciolta: conc. soluzione, in generale è funzione della conc. di detta soluzione, cioè non segue la legge dell'azione di massa;

2. che il tipo di tali funzioni è differente non solo in fenomeni della stessa natura, es. nei casi di solubilità degli alogeni nelle soluzioni di sali aloidi, ma varia anche in uno stesso fenomeno in certi limiti di concentrazione. Così mentre dalle misure di solubilità dell'iodio nelle soluzioni diluite di ioduro potassico eseguite da Noyes e Seidensticker ([17]) si calcola che il rapporto I:KI è indipendente dalla concentrazione dell'ioduro di potassio, da quelle di Weith e Dossios fatte in

([10]) *Pellini*. Atti Acc. Lincei, **19**, 329 (1910). ([11]) *Waeting* e *Pescheck*. Z. phys. chem., **93**, 529 (1919). ([12]) *Herz*, Z. anorg. chem., **66**, 93 (1910). ([13]) *Oliveri*, questa Gazzetta. **51**. I, 135 (1921). ([14]) *Oliveri* e *Comella*, esperienze inedite. ([15]) Z. phys. chem., **89**, 685 (1915). ([16]) Ib., **51**, 385 (1905). ([17]) Ib., **27**, 357 (1898).

soluzioni più concentrate risulta che tale rapporto è una funzione esponenziale della concentrazione dell'ioduro potassico;

3. nel campo della chimica organica finora nessuna regolarità si è osservata nei fenomeni d'influenze di solubilità, nel senso che in alcuni casi il rapporto fra la concentrazione della sostanza aggiunta e quella della soluzione è indipendente dalla conc. della soluzione, in altri casi invece aumenta o diminuisce col crescere di detta concentrazione.

Siena. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

OLIVERI-MANDALÀ E. e CARLI E. — Influenze di solubilità. (Cloridrato di chinina ed antipirina). - Nota III.

Nella prima Nota uno di noi ha dimostrato teoreticamente e per via sperimentale, servendosi dei dati di molte esperienze, eseguite nel campo delle influenze di solubilità da parecchi autori, che la determinazione dei coefficienti di temperatura di solubilità e conseguentemente quella del calore di soluzione nei casi d'influenze di solubilità non è da ritenersi come mezzo diagnostico sicuro per stabilire se talune influenze di solubilità siano dovute oppure no a reazioni chimiche fra sostanza disciolta e soluzione; e più precisamente risulta inesatto il criterio di dedurre dalla grandezza del calore di soluzione, con l'applicazione della nota formula dell'isocora di van't Hoff, la presenza o meno di un fenomeno chimico qualunque o di un'azione specifica qualsiasi fra sostanza disciolta e sostanza esistente in soluzione.

In questa Nota a comprovare vieppiù quanto precedentemente si disse, abbiamo voluto esaminare un caso d'influenza di solubilità abbastanza conosciuto nella pratica farmaceutica e nell'applicazione terapeutica, cioè l'influenza che esercita l'antipirina sulla solubilità in acqua del cloridrato di chinina.

Il cloridrato basico di chinina della formula $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl.2H_2O$ si suole spesso associare ad altre sostanze generalmente antipiretiche ed ipnotiche, e ciò allo scopo di aumentarne la solubilità in acqua e di modificarne un po' gli effetti e l'intensità terapeutica. V'è, ad esempio, in commercio un prodotto costituito da una mescolanza di cloridrato basico di chinina e caffeina, che prende il nome di *basicina*. Esso forma

una polvere bianca solubilissima in acqua, di azione terapeutica più attiva della chinina stessa e non dà luogo a quei fenomeni clinici secondari, i quali caratterizzano la chinina. Viene anche adoperata la basicina come base nella somministrazione per via ipodermica di molti alcaloidi, i quali, a parere di molti autori, risultano modificati nella loro proprietà ed azioni terapeutiche. Fra i tanti preparati ricorderemo ancora solamente le mescolanze di bicloridrato di chinina rispettivamente con urèa ed uretano, il *chinin uretano*, ambedue molto solubili in acqua ed adoperate per iniezioni ipodermiche ed endovenose in sostituzione dei comuni sali di chinina, perchè non mostrano, come quest'ultimi, azione irritante e sopportano bene la sterelizzazione. Le iniezioni eseguite specialmente con le soluzioni di cloridrato di chinina basica ed uretano (formula del Gaglio), riescono del tutto indolori e l'alcaloide si assorbe in una maniera straordinariamente rapida e completa, come è provato dagli effetti terapeutici e dall'esame delle urine.

Infine poi recentemente è stata raccomandata da E. Schepelmann [1] come anestico locale, endotermico, ed ipodermico, una soluzione di cloridrato basico di chinina, addizionata di antipirina. Secondo l'A., con la presenza di quest'ultima sostanza, l'antipirina, si evitano quei dolori che la chinina iniettata da sola, produce nei punti dell' iniezione; nello stesso tempo non si osservano quei fenomeni di sordità e di atrofie, i quali frequentemente si constatano con l'impiego di altri alcaloidi.

Se in questi casi particolarmente citati ed in altri ancora numerosi, di cui è già ricca la letteratura chimica e la pratica farmaceutica, si tratti della formazione di nuovi complessi più solubili i quali prenderebbero origine dalla combinazione della sostanza disciolta e da quella già esistente nella soluzione, non si può con tutta sicurezza affermare.

Da tempo, con diversi indirizzi (crioscopia, analisi termica, conducibilità elettrica, coefficiente di temperatura di solubilità, spettri d'assorbimento, ecc.), problemi di tale natura sono stati studiati ed i risultati ottenuti differentemente interpretati [2].

In considerazione delle nuove proprietà che acquista la chinina in presenza dell'antipirina — ciò che fa naturalmente pensare come in soluzione acquosa è avvenuta qualche modificazione di natura chimica — noi abbiamo scelto per la dimostrazione della nostra tesi precedentemente accennata al principio di questa Nota, la coppia cloridrato-basico di chinina ed antipirina, ed abbiamo perciò istituito due serie di ricerche parallele per vedere se l'aumentata solubilità del cloridrato basico

[1] J. pharm. chim., 5. 266 (1912). [2] *Bargellini*, questa Gazzetta, 49, I, 177 (1919).

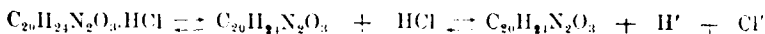
di chinina nelle soluzioni contenenti antipirina, fosse oppure no, dovuta alla formazione di complessi molecolari più facilmente solubili nell'acqua.

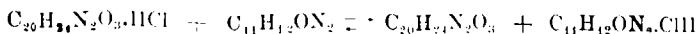
I due metodi da noi seguiti per confrontare poi i risultati finali sono: quello crioscopico e l'altro che si basa sulla determinazione dei coefficienti di solubilità a diverse temperature. Con questi ultimi dati, nel caso da noi preso in esame, si calcola il calore di soluzione del cloridrato di chinina nelle soluzioni di antipirina.

Già da alcune ricerche preliminari che ci hanno mostrato la grande influenza la quale esercita l'antipirina sulla solubilità in acqua del cloridrato basico di chinina, come anche dal fatto che la chinina in presenza di antipirina in soluzione acquosa non dà le reazioni cromatiche caratteristiche (colorazione verde con acqua di cloro ed ammoniaca in grande eccesso) e l'antipirina pure in presenza di un eccesso di chinina nelle soluzioni acquose non mostra se non dopo lungo tempo e non mai nettamente, la caratteristica colorazione verde-azzurra con nitrito sodico ed acido acetico e non lascia depositare cristallini verdi, risultava molto probabile la tendenza dell'antipirina alla formazione di complessi con la chinina; supposizione del resto che veniva anche avvalorata dal comportamento terapeutico delle soluzioni di chinina-antipirina, già in precedenza accennato.

Or dalle nostre esperienze crioscopiche riportate nella parte sperimentale che segue, ove ad esse si voglia attribuire quell'Importanza che comunemente si dà a tali generi di ricerche, risulterebbe che di fatto l'antipirina si combina in soluzione acquosa con il cloridrato basico di chinina, poichè il punto di congelamento delle soluzioni di antipirina, con l'aggiunta del cloridrato di chinina o non si abbassa per medie concentrazioni, o diminuisce lievemente per soluzioni concentrate.

In ogni modo, comunque si vogliano interpretare i risultati crioscopici ottenuti, rimane fuor di dubbio che con l'aggiunta del cloridrato di chinina alle soluzioni acquose di antipirina, il numero delle molecole preesistenti nella soluzione è rimasto inalterato, e qualunque altro fenomeno di variazione del numero delle molecole attive, o in seguito ad idrolisi:

$$C_{20}H_{24}N_2O_3.HCl \rightleftarrows C_{20}H_{24}N_2O_3 + HCl \rightleftarrows C_{20}H_{24}N_2O_3 + H' + Cl'$$

od in virtù di una diversa ripartizione dell'acido cloridrico del cloridrato di chinina, fra quest'ultima base e l'antipirina:

$$C_{20}H_{24}N_2O_3.HCl + C_{11}H_{12}ON_2 \rightleftarrows C_{20}H_{24}N_2O_3 + C_{11}H_{12}ON_2.ClH$$

avrebbe sortito in ogni caso l'effetto di fare abbassare notevolmente il punto di congelamento delle soluzioni esaminate.

Per quel che poi riguarda la influenza che esercita l'antipirina sulla solubilità in acqua del cloridrato basico di chinina, risulta dalle nostre esperienze che la solubilità di detto cloridrato nell'acqua aumenta sensibilmente coll'aggiunta dell'antipirina e che il rapporto fra la solubilità del cloridrato di chinina e la concentrazioue dell'antipirina (coefficiente di solubilità), aumenta leggermente con il crescere della concentrazione di quest'ultima sostanza, come meglio risulta confrontando le tabelle 8, 9 e 10.

Di più, è da mettere in rilievo, ai fini della nostra tesi da principio accennata, come dalle ricerche di solubilità eseguite a differenti temperature risulta che i coefficienti di solubilità variano pochissimo o quasi niente con il variare della temperatura delle esperienze eseguite ; o cioè che il rapporto fra le concentrazioni della chinina e quelle dell'antipirina rimane quasi indipendente dalla temperatura, per cui calcolando in base a tali dati numerici, i relativi calori di soluzione q del cloridrato di chinina nelle soluzioni di antipirina, si hanno com'è ovvio, dei valori per q molto piccoli.

E però, da queste ultime esperienze, applicando il principio e le conseguenti deduzioni esposte nella prima ed in questa terza Nota, risulterebbe che il calore di soluzione in acqua dell'alcaloide in esame, il cloridrato basico di chinina, è da considerarsi quasi uguale a quello della stessa sostanza nelle soluzioni di antipirina e conseguentemente chinina ed antipirina non darebbero luogo ad alcuna azione chimica, appunto perchè l'effettto termico è quasi 0.

Con l'applicazione dei due metodi differenti di ricerca, si sono avuti quindi risultati del tutto opposti, come chiaramente risulta da quanto fin qui è stato esposto.

Mentre i risultati della crioscopia — *almeno allo stato attuale delle nostre conoscenze sulle soluzioni* — sono da interpretarsi nel senso che la chinina formerebbe con l'antipirina dei sali complessi, non dissociabili o in pochissima misura in soluzioni acquose ; i risultati avuti invece coll'applicazione dell'isocora di van't Hoff e con le deduzioni da questa tratte da Rothmund parlerebbero in favore della non esistenza di tali complessi.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze crioscopiche.

TAB. I. — *Antipirina* $C_{11}H_{12}ON_2$ *in* H_2O *p. m. 188.*

conc. %	abb. term.	p.m. (K = 18,9)
6,05	0,52	217
7,51	0,60	236
8,75	0,67	241

Nelle due serie di determinazioni crioscopiche riportate nelle tabelle che seguono, si sono aggiunte quantità variabili di cloridrato di chinina nelle soluzioni di antipirina a concentrazione variabile e si sono osservati gli abbassamenti termometrici, calcolando come zero il punto di congelamento delle soluzioni di antipirina adoperate come solvente.

TAB. II. — *Cloridrato di chinina in soluzione di antipirina.*

Conc. dell'antipirina 6,05 %.

conc. cloridrato	abb. term.
0,280	0,00
0,832	0,00
1,934	0,02
2,484	0,04

TAB. III. — *Cloridrato di chinina in soluzione di antipirina.*

Conc. dell'antipirina 7,51 %.

conc. cloridrato	abb. term.
0,397	0,00
0,935	0,00
1,482	0,01
2,785	0,02

Esperienze di solubilità.

Allo scopo di esaminare l'influenza che esercita l'antipirina sulla solubilità in acqua della chinina. si è dovuto dapprima determinare la solubilità del cloridrato basico di chinina in acqua a diverse temperature, ciò che finora non era stato eseguito. E' noto soltanto che una parte di cloridrato basico di chinina si discioglie in circa 21 parti di acqua alla temperatura di 25° [3].

Per quanto riguarda la determinazione quantitativa del cloridrato di chinina, dopo avere con poco successo provato diversi metodi, abbiamo trovato più esatto di dosare la chinina precipitando in *soluzione fortemente nitrica* l'acido cloridrico col nitrato d'argento. Questo metodo si rese necessario per le determinazioni del cloridrato di chinina in presenza di antipirina, per cui non si può usare neanche il metodo di Vohlard, per le note reazioni che mostra l'antipirina coi sali di ferro.

Della purezza del prodotto che proveniva dalla fabbrica Howards e Sons, ci siamo assicurati con dei saggi qualitativi e con delle determinazioni quantitative, dosando, come si disse in precedenza, l'acido cloridrico del cloridrato di chinina, come cloruro d'argento per pesata.

trov. %: Cl 9,01 ; 9,03.

per $C_{20}H_{24}N_2O_3.HCl.2H_2O$ calc. : 8,96.

Questa percentuale di cloro trovata lievemente superiore al teorico, si è anche avuta adoperando il metodo di Vohlard.

Nelle esperienze di solubilità sia del cloridrato di chinina in acqua che nelle soluzioni a titolo noto di antipirina, si adoperò un agitatore immerso in un termostato ad acqua, portante delle boccette a perfetta tenuta le quali contenevano la soluzione in esame con eccesso di cloridrato di chinina indisciolto. Dopo opportuno agitamento si filtrava e si prelevava del liquido filtrato una parte aliquota ove veniva dosato il cloridrato di chinina disciolto si.

TAB. IV. — *Solubilità del cloridrato di chinina in H_2O.*

temperatura	chinina %	mol. per litro
18°	3.207	0 081
25°	4.911	0,118
35°	9.292	0,234

([3]) *Schaefer*. Am. Journ. Pharm., **82**. 175.

La prima colonna verticale indica le temperature alle quali furono eseguite le esperienze relative di solubilità; la seconda la quantità di cloridrato basico di chinina, espressa in grammi, che si scioglie in gr. 100 di acqua, ed infine la terza colonna le grammo-molecole di cloridrato le quali si sciolgono in un litro di acqua alle rispettive temperature indicate contro.

Nelle tre tabelle che seguono, le prime colonne verticali contengono le concentrazioni delle soluzioni di antipirina adoperate, espresse in gr. per cento di acqua; le seconde le quantità di cloridrato basico di chinina, che si disciolgono nelle corrispoudenti soluzioni di antipirina, pure espresse in grammi per cento ed infine nelle colonne 3 e 4 sono indicate le concentrazioni in grammo-molecole per litro.

TAB. V. *Solubilità del clor. di chinina in soluz. di antipirina.* = 18°.

antipirina %	chinina %	mol. antip. %	mol. chinina %
4,001	8,712	0 213	0.220
5.546	11,206	0.295	0.283
6.504	12,553	0.346	0,317

TAB. VI. t = 25°.

antipirina %	chinina %	mol. antip. %	mol. chinina %
1,992	7,128	0.106	0,179
4.004	9,900	0,213	0.250
5.546	12.513	0.295	0,316
6.504	14,414	0.346	0 364

TAB. VII. t = 35°.

antipirina %	chinina %	mol. antip. %	mol. chinina %
1,992	12,038	0,106	0,304
4,004	14,732	0,213	0.372
5,546	17.424	0,295	0.440
6,504	19,166	0,346	0.484

Nelle altre tabelle seguenti, la prima colonna verticale contiene le grammo-molecole di antipirina disciolte in un litro d'acqua; la seconda colonna l'aumentata solubilità del cloridrato di chinina nelle soluzioni di antipirina per effetto di quest'ultima sostanza. Tali valori si ottengono sottraendo la solubilità del cloridrato di chinina nelle diverse soluzioni di antipirina (tabelle 5, 6 e 7) dalla solubilità dello stesso cloridrato in acqua (tab. 4).

L'ultima colonna verticale poi contiene i rispettivi coefficienti di solubilità, calcolati dal rapporto c : A, cioè solubilità della chinina in antipirina meno la solubilità della chinina in acqua, diviso tutto per la concentrazione dell'antipirina.

TAB. VIII. t = 18°.

mol. antipirina (A)	molecole chinina—0,081 (c)	C : A
0.106	0,139	0 652
0,295	0,202	0,685
0,346	0,236	0.679

TAB. IX. t = 25°.

mol. antipirina (A)	molecole chinina—0,118 (c)	C : A
0,106	0.061	0.575
0,213	0,132	0,619
0.295	0.198	0,671
0.346	0,246	0,710

TAB. X. t = 35°.

mol. antipirina (A)	molecole chinina—0,231 (c)	C : A
0,106	0,070	0.636
0,213	0,138	0,648
0,295	0,206	0.699
0,346	0.250	0.723

Se si confrontano ora i rapporti $\frac{c}{A}$ alle temperature in cui si sono eseguite le esperienze sopra riportate, si ottiene il seguente specchietto:

TAB. XI.

$\left[\frac{\text{chinina}}{\text{antipirina}}\right]_{18^\circ}$	$\left[\frac{\text{chinina}}{\text{antipirina}}\right]_{25^\circ}$	$\left[\frac{\text{chinina}}{\text{antipirina}}\right]_{35^\circ}$
0,652	0,619	0,648
0,685	0,671	0,699
0,679	0,710	0,723

da cui risulta che i coefficienti di solubilità $\frac{c}{A}$ alle diverse temperature ed a una stessa concentrazione dell'antipirina (così da rendere meglio confrontabili i risultati) sono pressochè uguali o che cioè il rapporto concentrazione chinina : concentrazione antipirina è quasi indipendente dalla temperatura.

In base ai coefficienti di solubilità sopra riportati, si è calcolato, applicando la formula:

$$\frac{d \log \frac{lo}{l}}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

ove lo rappresenta la solubilità della sostanza in acqua, l quella della stessa sostanza nelle soluzioni, il calore q di soluzione del cloridrato basico di chinina nelle soluzioni di antipirina, nell'ipotesi che q si mantenga costante in un piccolo intervallo di temperatura, e ciò ai fini dell'integrazione.

TAB. XII.

$\left[\frac{c}{A}\right]_{18^\circ}$	$\left[\frac{c}{A}\right]_{25^\circ}$	$\frac{\Delta \log_{10}\left(\frac{c}{A}\right)}{\Delta t}$	q
0,652	0.619	0 00322	— 266
0,685	0,671	0,00128	— 110
0,679	0.710	0,00277	+ 237

TAB. XIII.

$\left[\frac{c}{A}\right]_{25^\circ}$	$\left[\frac{c}{A}\right]_{35^\circ}$	$\frac{\Delta \log_{10}\left(\frac{c}{A}\right)}{\Delta t}$	q
0,619	0.648	0,00199	+ 179
0.671	0,699	0 00177	+ 159
0,710	0,723	0,000788	— 71

Siena. — **Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.**

OLIVERI-MANDALÀ E. e FORNI F. — Influenze di solubilità. (Acetanilide-antipirina, acetanilide-piramidone). - Nota IV.

L'acetanilide fusa con l'antipirina nel rapporto di 1:2 costituisce un prodotto farmacetutico che prende il nome di *anilipirina.* Questa mescolanza [1] è facilmente solubile in acqua, mentre com'è noto l'acetanilide vi è pochissimo solubile, Anche in questo caso ci troviamo in presenza d'influenze di solubilità.

In questa Nota la quale si ricollega alle altre precedenti, esponiamo i risultati avuti nello studio della solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina e di piramidone a concentrazioni e temperature diverse. In base poi ai coefficienti di solubilità ottenuti a differenti temperature si è calcolato il calore di soluzione dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina e di piramidone e ciò allo scopo di confrontare come si è fatto nelle Note precedenti, i diversi calori di soluzione nei casi più tipici d'influenze di solubilità e mostrare ancora una volta come nessuna sicura relazione possa esistere fra la capacità di due sostanze a formare in soluzione acquosa dei complessi più solubili ed il calore di soluzione calcolato con la nota formula di van't Hoff.

E, difatti, dalle nostre esperienze, riportate nella parte sperimentale, si dovrebbero trarre le seguenti conclusioni, ove si volesse, come credono alcuni, dalla grandezza del calore di soluzione, dedurre l'esistenza o meno in soluzione di una combinazione fra due sostanze disciolte, le quali reciprocamente si influenzano nella solubilità, e cioè che mentre l'acetanilide — la cui solubilità in acqua è notevolmente influenzata dalla presenza dell'antipirina — non mostra alcuna tendenza a formare con quest'ultima sostanza complessi molecolari, poichè i coefficienti di temperatura di solubilità sono dello stesso ordine di grandezza (tab. 4 e 5), mostrerebbe invece col piramidone (il quale pochissimo influisce sulla solubilità), una tendenza più spiccata alla formazione di tali complessi, in considerazione della differenza avuta nei coefficienti di solubilità (tab. 9 e 10).

[1] *Comanducci,* Boll. chim farm., 51, 741 (1912); *Zampolli,* Boll. chim. farm., 51, 780 (1912).

PARTE SPERIMENTALE.

Prima di procedere alle determinazioni di solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni acquose di antipirina e di piramidone, abbiamo determinato la solubilità in acqua a diverse temperature dell'acetanilide e le nostre esperienze coincidono con quelle eseguite da Pawlewski [2]:

Solubilità dell'acetanilide in acqua.

Tab. I.

temperature	20	30	40	50
solubilità %	0,45	0,51	0,65	0,81

Per il dosaggio dell'acetanilide in presenza di antipirina si è adoperato il metodo seguente: Alle soluzioni di concentrazione variabile ed a differenti temperature contenenti disciolte quantità pesate di antipirina, si è aggiunto un eccesso di acetanilide. Dopo prolungato agitamento in un termostato, si è filtrato rapidamente e si è evaporata una parte aliquota della soluzione così ottenuta. Il peso del residuo disseccato in stufa a 100° rappresenta la quantità acetanilide + antipirina. Indi si è dosata quest'ultima quantitativamente usando il metodo di Bouganet [3] sciogliendo cioè il miscuglio di acetanilide ed antipirina in alcool e titolando poi l'antipirina in presenza di cloruro mercurico con una soluzione alcoolica di iodio $^1/_{10}$ normale fino a formazione di un precipitato debolmente colorato in giallo e persistente. Una molecola di antipirina corrisponde a 2 atomi di iodio o meglio 1 cm³ della soluzione $^1/_{10}$ n di I corrisponde a gr. 0,0094 di antipirina.

La presenza dell'acetanilide non disturba il dosaggio, come ci siamo assicurati con prove di controllo.

Nelle due tabelle che seguono sono riportate la solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina a diverse concentrazioni ed alle temperature rispettive di 10° e 20°.

(2) Ber., **32**, 1425 (1899). (3) Fr., **40**. 689 (1901).

Solubilità dell'acetanilide nelle sol. acquose di antipirina.

TAB. II. — t = 10°

Antipirina %	Acetanilide %	Mol. antipirina ‰	Mol. acetanil. ‰
0,5	0,45	0.0265	0,0333
1	0,50	0.0531	0,0370
2	0.55	0.1063	0,0407
4	0.77	0,2127	0,0570
5	1.03	0,2660	0.0767
10	1.64	0,5320	0,1216

TAB. III. — t = 20°

Antipirina %	Acetanilide %	Mol. antipirina ‰	Mol. acetanil. ‰
0.5	0.526	0.0265	0,0390
1	0,597	0.0531	0,0443
2	0.712	0.1063	0.0528
4	0,900	0,2127	0,0667
5	1,043	0.2660	0,0773
10	1.690	0.532	0,1252

Se si confronta la solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni acquose di antipirina, con quella che la stessa sostanza ha nell'acqua, si nota come la solubilità dell'acetanilide nell'acqua è più piccola che nelle soluzioni di antipirina e che in quest'ultima essa cresce con l'aumentare della concentrazione, analogamente a quanto si verifica nella maggioranza dei casi.

Nelle tabelle che seguono sono riportati i coefficienti di solubilità, i quali si ottengono dividendo le concentrazioni delle soluzioni di antipirina per l'effettiva solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni precedenti Questi ultimi dati si hanno togliendo dalla solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina, la solubilità in acqua alla stessa temperatura.

TAB. IV. — t = 10°

Mol. antipirina (An) ‰	Mol. acetanil. (Ac) —0,0288 ‰	Ac : An
0.0265	0,0045	0,17
0,0531	0,0082	0.15
0,1063	0,0119	0,11
0,2127	0,0282	0.13
0.2660	0.0479	0,18
0.5320	0,0928	0.17
		media 0,15

TAB. V. — t = 20°

Mol. antipirina (An) ‰	Mol. acetanil. (Ac) —0,0348 ‰	Ac : An
0,0265	0,0042	0,16
0,0531	0,0095	0,18
0,10⁶3	0,0180	0,17
0.2127	0,0319	0,15
0,266	0.0425	0,16
0,532	0,0904	0.17
		media 0.17

I dati sopra riportati mostrano che il rapporto concentrazione acetanilide: antipirina è presso a chè costante alle varie concentrazioni e di più risulta dalle medie dei coefficienti di solubilità alle due temperature sperimentate, che tali valori sono quasi uguali, cioè indipendenti dalla temperatura. In altre parole se si calcola con la formula di van't Hoff il calore q di soluzione dell'acetanilide nelle soluzioni di antipirina, esso risulterebbe molto piccolo; il che indicherebbe, secondo quanto si è detto in precedenza, la pochissima e quasi nulla tendenza dell'acetanilide alla formazione di complessi con l'antipirina.

Nelle esperienze della solubilità dell'acetanilide nello soluzioni acquose di piramidone, si è usato per il dosaggio di quest'ultima sostanza il metodo volumetrico, impiegando una soluzione titolata di acido solfor co ed il metil arancio come indicatore. Gr. 0.5 di piramidone corrispondono a cc. 21,6 di H_2SO_4 $^1/_{10}$ n. (Farmacopea tedesca). Anche in presenza di acetanilide il metodo è bene applicabile, come è stato da noi provato.

Per la determinazione della solubilità dell'acetanilide nelle soluzioni di piramidone a concentrazioni variabili, si usò lo stesso metodo

impiegato per la solubilità dell'acetanilide in soluzioni di antipirina, cioè si pesò dapprima una data quantità di soluzione evaporata, dosando col metodo anzidetto il piramidone. Per differenza si ottiene così la quantità di acetanilide disciolta.

Solubilità dell'acetanilide in H_2O.

Tab. VI. — t = 14°

acetanilide %	mol. per litro
0,40	0,0297

Solubilità dell'acetaniiide in piramidone.

Tab. VII. — t = 14°

Piramidone %	Acetanilide %	Mol. piramid. ‰	Mol. acetanil. ‰
0,5	0,43	0,0216	0.0318
1	0,45	0,0433	0,0333
2	0,49	0,0866	0.0362
2,494	0,51	0,1079	0,0377
4	0,57	0,1732	0.0422

Tab. VIII. — t = 25°

Piramidone %	Acetanilide %	Mol. piram'd. ‰	Mol. ac-tanil. ‰
0,5	0,699	0,0216	0,05183
1	0,715	0,0433	0,05303
2	0.750	0,0866	0,0556
2,494	0.761	0,1079	0,0564
4	0 908	0,1732	0,0673

Anche per questa coppia di sostanze in esame la solubilità di una sostanza (acetanilide) aumenta con il crescere della concentrazione della soluzione, ma in misura minore di quanto si è osservato con la coppia acetanilide-antipirina.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i soliti coefficienti di solubilità alle due temperature di 14° e 25°.

TAB. IX. — t = 14°

Mol. piramidone (P) °/₀₀	Mol. acetanil. (Ac) —0,297 °/₀₀	Ac : P
0,0216	0,0021	0,097
0,0433	0,0036	0,083
0,0866	0,0065	0,075
0,1079	0,0080	0,074
0.1732	0,0125	0,072
		media 0.080

TAB. X. — t = 25°

Mol. piramidone (P) °/₀₀	Mol. acetanil. (Ac) —0,050 °/₀₀	Ac : P
0.0216	0,00183	0,085
0.0433	0.00303	0,070
0.0866	0,00562	0,065
0.1079	0.00648	0,060
0,1732	0,1039	0,060
		media 0,068

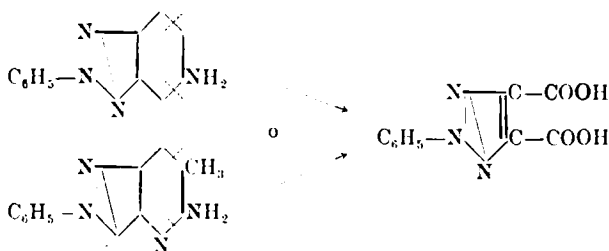
Siena. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

BERETTA A. — Acidi triazolici o-dicarbonici analoghi dell'acido ftalico.

E' noto che i sistemi biciclici e triciclici o-condensati contenenti un nucleo pentatomico manifestano un'analogia molto spiccata coi derivati binucleari e trinucleari omogenei. Le ricerche di Zinche e di altri [1] per ciò che riguarda i benzotriazoli (aziminobenzoli e pseudoazimidobenzoli) α-β-naftotriazoli sono concordi nello stabilire il principio dell'equivalenza tra il nucleo pentatomico dell'osotriazolo e l'anello benzenico in modo che il loro derivati sono stati più volte paragonati coi corrispondenti analoghi della serie naftalinica e fenantrenica. Ad esse-

[1] *Zincke*, Ann., **311**, 277 (1900); **313**, 251 (1900); **370**, 297 (1908); *Fies* Ann., **389**, 305 (1912); *Charrier G.*, questa Gazzetta, **54**, 610 (1924).

zione di un breve cenno di Peckmann ([2]) non mi risulta che siano stati tentati fin'ora dei termini di paragone tra i derivati dell'acido 1.2.3-triazol-4.5-dicarbonico ed i corrispondenti analoghi dell'acido ftalico. L'anidride del 2-N-fenilderivato, (anidride dell'acido 2-fenil 1.2.3-triazol 4.5-dicarbonico) nelle reazioni di considerazione con i fenoli da infatti, nei casi da me studiati, delle ftaleine triazoliche con caratteri e proprietà molto simili alle ftaleine dell'anidride ftalica. L'acido 2-fenil-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonico, oltre che colle sintesi già note ([3]) si può ottenere con ottimo rendimento per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina del 5 amino-2 fenil-1.3-benzotriazolo e del 6-metil-5-amino-2-fenil-1.3-benzotriazolo.

C_6H_5—N(N)N — NH_2 o C_6H_5—N(N)N — CH_3, NH_2 → C_6H_5—N(N)N — C—COOH, C—COOH

Ciò era prevedibile dal fatto che la presenza dell'aminogruppo nel nucleo benzenico ne diminuisce notevolmente la sua stabilità di fronte agli agenti ossidanti provocandone con grande facilità la rottura.

Gr. 20 di 5-amino-2-fenil-1.3 benzotriazolo (oppure la quantità corrispondente di 6 metil-5 amino-2-fenil-1.3 benzotriazolo) ottenuti per ossidazione con solfato di rame ammoniacale della fenilazo-m-fenilendiaminà e fenilazo-m-toluilendiamina ([4]); si sospendono in una soluzione di gr. 50 di permanganato potassico e 12,5 gr. di idrato sodico in 2250 cm. di acqua scaldando a b. m. bollente e avendo cura di tanto in tanto di mescolare energicamente la massa affinchè la sostanza solida insolubile venga in intimo contatto col liquido alcalino ossidante. A poco a poco la sostanza insolubile passa in soluzione e nel decorso della reazione si nota sviluppo di ammoniaca riconoscibile all'odore ed alle carte reattive. Dopo circa dieci ore di riscaldamento la reazione si può considerare ultimata. A questo punto, il liquido che lascia sedimentare un abbondante deposto di biossido di manganese si decolora con quanto

([2]) *Peckmann*, Ann, **262**, 308 (1891) ([3]) *Peckmann*, (loc. cit.) *Mickael*, J. prakt. chem., **48**, [2], 94 (1893). ([4]) Ber., **54**, 2191 (1921).

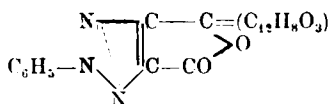
occorre di alcool etilico, si filtra dal composto manganico separatosi e quindi si concentra a 200 cm. circa precipitando poi a caldo con acido cloridrico concentrato. Si separa così in un primo tempo un prodotto voluminoso in fini aghi setacei bianchi costituito da un miscuglio di sale sodico e di acido 2-fenil 1.2 3 triazol 4.5 dicarbonico. Questo raccolto a pompa e ridisciolto in acqua bollente per aggiunta di un forte eccesso di ac. cloridrico lascia separare l'acido libero quasi allo stato puro. Cristallizzato dall'aqua bollente o dall'acido cloridrico diluito in presenza di carbone animale si deposita sottoforma di piccoli prismi incolori a p. f. 255° dec. con caratteri e proprietà perfettamente corrispondenti di dati della letteratura. L'acido seccato sull'acido solforico nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: N 17,93.
per ($C_{10}H_7O_4H_3$) calc. : 18,00.

L'acido 2 fenil 1.2.3 triazol-4 5 dicarbonico riscaldato in bagno di olio alla temperatura di 255° fonde con decomposizione eliminando acqua per generare la sua anidride che purificata per sublimazione si presenta in lunghi aghi prismatici bianchi a p. f. 174° molto simile all'anidride ftalica.

trov. %: C 55,58; H 2,30; N 19,47
per ($C_{10}H_5O_3N_3$) calc. : 55,81; 2,32; 19.53

Per condensazione colla resorcina in presenza di cloruro di zinco dà la triazolfluoresceina corrispondente:

```
          N ——— C —— C=(C12H8O3)
                ‖          >O
C6H5—N          C—CO
        \      /
           N
```

Gr. 8,68 di anidride dell'acido 2 fenil-1.2.3-triazol 4.5-dicarbonico finamente polverizzati si mescolavano intimamente in una capsula di nichel con gr. 8,80 di resorcina e si riscalda a 180°-190° in bagno ad olio. Quando la massa è completamente fusa si aggiungono gr. 3 di cloruro di zinco fuso finamente polverizzato, e si innalza la temperatura a 210° continuando il riscaldamento per due ore. Il prodotto della reazione intensamente colorato in rosso si lascia raffreddare, si riprende con acqua bollente e si filtra. La parte solida rimasta sul filtro si scioglie in idrato sodico diluito e dopo filtrato si precipita con acido cloridrico. Il prodotto grezzo si purifica per ripetute precipitazioni con acido cloridrico dalle sue soluzioni alcaline. Si ottiene così una polvere giallo rossa amorfa poco solubile in alcool. Le sue soluzioni

alcaline anche diluitissime manifestano una spiccata fluorescenza verde giallastra, le soluzioni concentrate sono intensamente colorate in rosso.

trov. $^0/_0$: N 11,00.

per ($C_{22}H_{13}O_5N_3$) calc. : 11,08.

Eosina triazolica. — La triazolfluoresceina per bromurazione addiziona quattro atomi di bromo per dare la corispondente eosina.

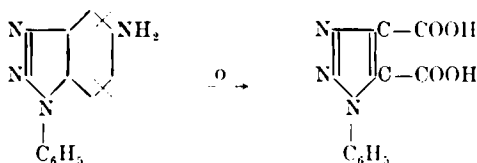
A gr. 6 di triazolfluoresceina sospesi in 50 cm. di alcool assoluto si aggiunge a poco a poco nell'intervallo di venti minuti circa una soluzione alcoolica di gr. 3.66 di bromo in 50 cm. di alcool. La triazoleosina passa a poco a poco in soluzione impartendo al liquido una intensa colorazione rossa. Si lascia a sè la soluzione per due ore circa, indi per diluizione con acqua si precipita la eosina sottoforma di grandi fiocchi di colore rosso vivo. La triazoleosina purificata dall'alcool etilico per lenta evaporazione del solvente, di presenta sottoforma si una polvere finissima di color rosso intenso. Le sue soluzioni sono intensamente colorate in rosso con debole fluorescenza giallo verde, il suo sale si sodio, solubilissimo nell'acqua tinge la lana e la seta in un bel rosso vivo.

trov. $^0/_0$: Br 45,78.

per ($C_{22}H_9O_5N_3$ Br_4) calc. : 46,01.

L'anidride dell'acido 2-fenil-1.2.3 triazol-4.5-dicarbonico si condensa pure col dietil-m aminofenolo per dare la rodamina intensamente colorata in rosso e molto simile alla rodamina ordinaria.

In appendice a questa nota comunico un nuovo metodo di preparazione dell'acido 1-fenil-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonico ([5]). Esso si prepara come nel caso del suo isomero precedentemente descritto per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina del 5-amino-1-fenilaziminobenzolo.

N—C(benzo)—NH_2 / N / N—C_6H_5 $\xrightarrow{O}$ N—C—COOH / N—C—COOH / N—C_6H_5

([5]) *Mickael, Luehn. Higbee*, Ann., 20. 380 (1899); J. prackt. chem. 48. [2], 94 (1893); 58, [2], 239 (1889); *Zineke*, Ann., 313. 256, 291 (1900); *Dimroth*, Ber., 35. 1030 1036 (1902); *L. Wolf*, Ann., 394, 75 (1912).

Per la preparazione del 5-amino-1-fenilaziminobenzolo, non avendo avuto dei buoni risultati riducendo il corrispondente nitroderivato col metodo usato da Zincke ([f]) ho seguito il seguente:

Gr. 10 di fenilaziminonitrobenzolo preparato col metodo di Zincke (loco citato) sospesi in gr. 250 di alcool di d. 0,87 vengono addizionati di una soluzione di gr. 3 di cloruro di calcio in poca acqua e gr. 44 di polvere di zinco. Si scalda a b. m. all'ebollizione con refrigerante per due ore indi si filtra a caldo per filtro a pieghe e si lava con poco alcool. Dai due filtrati riuniti si precipita con acqua il fenilaziminobenzolo. Dopo due cristallizzazioni dall'alcool si ottiene in fini aghi prismatici incolori o leggermente colorati in giallo a p. f. 158°–159° secondo i dati di Zincke.

trov. %: N 26,53.

per ($C_{12}O_{16}N_4$) calc. : 26,70.

L'ossidazione di questo fenilaziminoaminobenzolo con permanganato potassico in soluzione alcalina è stata eseguita seguendo lo stesso metodo descritto per il 5-amino-2-fenilbenzotriazolo. L'acido 1-fenil-1.2. 3-triazol-4 5-dicarbonico che si precipita con acido cloridrico dal liquido alcalino provenie. te dall'ossidazione si presenta sottoforma di una polvere bianca microcristallina. Cristallizzato dall'acqua bollente si separa in minutissimi prismi incolori a p. f. 149°-150° Seccato sull'acido solforico nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: N. 17,80

per ($C_{10}H_7O_4N_3$) calc. : 18,00

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1925.

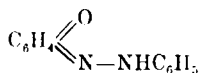
([f]) *Zincke*, Ann., 313, 262 (1900).

Per la terminologia di questi due acidi ho ritenuto opportuno seguire quella data dal *Meyer Jacob* Lehr. der Org. Chem. 2,3, 573 mentre sul *Rickter*, Lex. der Kohleutoff. Verbindunghen II. 1547; i due acidi sono ripartiti come (1-fenil-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonico) e (1-fenil-1.2.5-triazol-3.4-dicarbonico).

PIERONI A. — Sulle forme tautomere dell'ossifenilazocarbonammide.

In continuazione alle mie ricerche ([1]) precedenti ho intrapreso lo studio della fenolazocarbonammide, sia per portare un contributo alla soluzione del tanto dibattuto problema sulla costituzione degli ossiazocomposti, sia per l'opportunità di ottenere dei bisarilazopirroli solubili negli alcali diluiti e dei quali tratterò in altra nota.

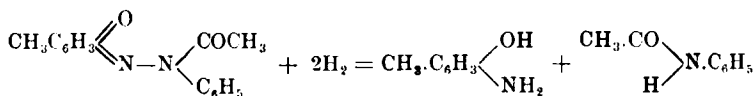
Molti sperimentatori ([2]) ed anche autorevolissimi si sono successivamente occupati della costituzione degli ossiazocorpi giungendo a volte a conclusioni diametralmente opposte. Goldschmidt il quale precedentemente aveva stabilito che il nitrosofenolo aveva una costituzione non corrispondente al suo nome, ma alla chinonossima, era propenso a ritenere che l'ossiazobenzolo fosse un derivato chinonico.

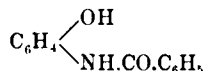
$$C_6H_4\begin{cases}=O\\=N-NHC_6H_5\end{cases}$$

In seguito studiando l'azione del fenilisocianato sugli ossiazocorpi ed i relativi prodotti di demolizione, ritenne gli ossiazocomposti della serie para derivati fenolici e chinonidrazoni quelli della serie orto.

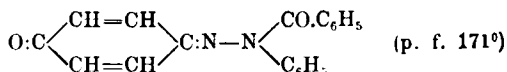
Ma allorchè egli estese le sue ricerche ai prodotti di riduzione degli acil- e benzoil-derivati degli ossiazocorpi ritenne di non potere stabilire una differenza fra gli ossiazocomposti della serie para ed orto e di essere riuscito a determinare la formola idrazonica per le combinazioni ossiazoiche. Appare però strano, come giustamente rilevò Auwers, che un ricercatore tanto profondo abbia potuto giungere ad una simile conclusione semplicemente per aver riscontrato fra i prodotti di riduzione degli acilossiazoderivati dell'acetanilide e nel caso

([1]) Questa Gazz., **52**, II, 32 (1922); **54**, III, 157, 162 (1924). ([2]) Come per es. *Jacobson.*, Ber., **21**, 414; *Meldola,* J. Chem. Soc., **53**, 460; **55**, 603; **59**, 710; **65**, 834; *Noelting* e *Kostaneski*. Ber., **23**, 5263; **24**, 1592, 3977; *Goldschmidt*, Ber., **23**, 487; **24**, 2300; **25**, 1324 (1892); *Willstätter*, Ber., **40**, 1432, *Mc. Pherson*, Ber., **28**, 2415; Chem. Zentr., **71**, 30 (1900); *K. Auwers*, che fece sull'argomento numerosissime pubblicazioni, mi limito a ricordare quelle apparse sugli Ann. del 1908 e l'altra Ber., **47**. 1303 (1914).

suo dell'amidocresolo, sostanze che secondo il sullodato autore dovevano provenire dalla seguente reazione:

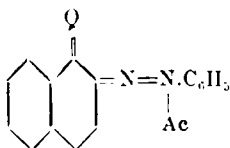
$$CH_3C_6H_3\begin{cases}O \\ N-N\begin{cases}COCH_3 \\ C_6H_5\end{cases}\end{cases} + 2H_2 = CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3.CO \\ H\end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_5$$

tanto più che W. Böttecher [3] per riduzione del $C_6H_5CO.O.C_6H_4.NO_2$ ottenne:

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ NH.CO.C_6H_5\end{cases}$$

Più tardi Mc. Pherson ebbe ad esprimere l'opinione che molto verosimilmente le due serie orto e paraossiazoderivati non hanno una analoga costituzione; egli infatti riuscì ad ottenere:

$$O{:}C\begin{cases}CH=CH \\ CH=CH\end{cases}C{:}N-N\begin{cases}CO.C_6H_5 \\ C_6H_5\end{cases} \quad \text{(p. f. 171°)}$$

trattando il chinone con la β-benzoilfenilidrazina, isomero al composto:

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4N = NC_6H_5 \quad \text{(p. f. 138°)} \; (^4)$$

ottenuto benzoilando il fenolazobenzolo; in seguito, ed in modo analogo, riuscì a preparare altri isomeri ossiazoderivati acilici della serie para mentre non fu possibile ottenere isomeri dei composti del tipo:

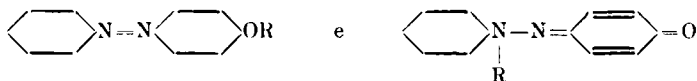
$$C_{10}H_6\begin{cases}O \\ =N=N.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Ac\end{cases}$$

Con ciò sembrava dimostrato esistere una differenza sostanziale fra gli orto ed i paraossiazoderivati.

(3) Ber., 16, 622. (4) *Tschirwinsky*, Ber., 6, 560.

A contrastare questa opinione vennero a buon punto le ricerche di Hewitt [5] ed altri i quali, sperimentando gli ossiazocomposti con agenti sostituenti come per es. bromo od acido nitrico, riscontrarono che quelle combinazioni si comportano come fenoli e non come fenilidrazoni nè fu possibile osservare una differenza tra i composti delle due serie orto e para.

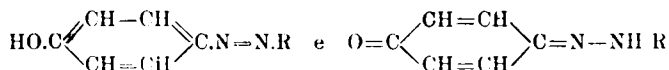
Inoltre Auwers per i risultati delle sue ricerche su gli esteri degli ortoossiazocomposti ritiene che questi abbiano struttura fenolica e che le contraddittorie opinioni siano derivate con grande verosimiglianza dalla instabilità degli acilchinonidrazoni serie orto, cosicchè appena l'acilchinonidrazone si forma passa nella forma tautomera di acilossiazocomposto.

Così mentre per le forme para si hanno gli isomeri:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-OR \quad e \quad C_6H_5-N(R)-N=C_6H_4=O$$

per le forme orto non si riscontra con sicurezza una tale isomeria.

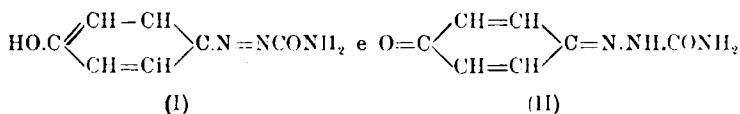
Proprietà chimico fisiche di questi orto derivati fanno propendere qualche autore per la struttura chinonica anzichè ossiazoica, ma il loro comportamento in linea generale, induce ad ammettere che non vi è diversità di costituzione fra o. e p.ossiazocomposti.

Se però fu possibile per la serie para, isolare degli isomeri di acilossiazocorpi; le due forme semplici:

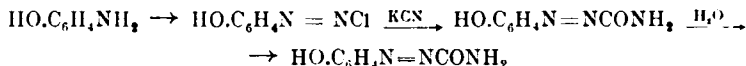
$$HO.C\begin{matrix}\nearrow CH-CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow\end{matrix}C.N=N.R \quad e \quad O=C\begin{matrix}\nearrow CH=CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow\end{matrix}C=N-NH\,R$$

non sono ancora note.

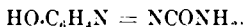
Le mie ricerche odierne mi inducono però a credere (sempre con qualche riserva data la delicatezza e delle reazioni trattate e dell'argomento) di essere riuscito nel caso dell'ossifenilazocarbonammide a preparare le due forme tautomere:

$$HO.C\begin{matrix}\nearrow CH-CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow\end{matrix}C.N=NCONH_2 \quad e \quad O=C\begin{matrix}\nearrow CH=CH \searrow \\ \searrow CH=CH \nearrow\end{matrix}C=N.NH.CONH_2$$

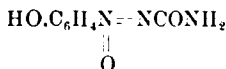
(I) (II)

[5] J. Chem. Soc., 77, 99; 89, 1317.

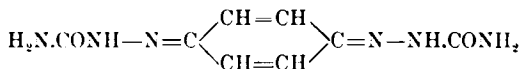
La prima venne da me ottenuta partendo dal p.amminofenolo attraverso le reazioni indicate dallo schema:

$$HO.C_6H_4NH_2 \rightarrow HO.C_6H_4N = NCl \xrightarrow{KCN} HO.C_6H_4N{=}NCONH_2 \xrightarrow{H_2O}$$
$$\rightarrow HO.C_6H_4N{=}NCONH_2$$

come è descritto nella parte sperimentale.

La fenolazocarbonammide sciolta in acqua a 80° circa per raffreddamento si separa cristallizzata in bei aghi rossi fondenti a 172° con sviluppo gassoso; dalla soluzione acquosa concentrata per aggiunta della quantità calcolata di potassa caustica ed alcool si separa un bel sale rosso che raccolto, lavato con alcool, ridisciolto in acqua, per azione dell'anidride carbonica separa:

$$HO.C_6H_4N = NCONH_2.$$

La fenolazocarbonammide con acido acetico glaciale dà una soluzione di color rosso intenso la quale trattata con peridrol passa al giallo chiaro per formazione di:

$$\begin{array}{l} HO.C_6H_4N{=}NCONH_2 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad O \end{array}$$

L'isomero $O = C_6H_4 = N{-}NH.CONH_2$ venne ottenuto trattando il chinone sciolto in alcool con cloridrato di semicarbazide [6]; purificato si presenta sotto forma di aghi gialli, facilmente solubili in acqua, i quali scaldati a 120° assumono colorazione rossa per fondere con decomposizione a 172°. Con eccesso di cloridrato di semicarbazide si ottiene:

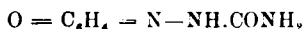
$$H_2N.CONH{-}N{=}C\begin{array}{c} \diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup \end{array}C{=}N{-}NH.CONH_2$$

Se si scioglie il chinonsemicarbazone in acido acetico glaciale si osserva una maggiore solubilità di questo in confronto dell'isomero. La soluzione ha color giallo intenso e per azione di peridrol il colore

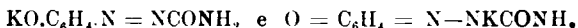
(6) *J. Thiele*, Ann., p. 302. 329 (1898).

passa dal giallo al rosso per ritornare giallo quando si ha la formazione di:

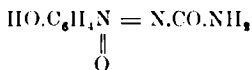
$$\underset{\underset{O}{\|}}{HO.C_6H_4N} = N.CONH_2 \text{ (p. f. 153°)}.$$

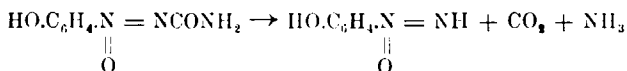
La forma chinoide sciolta in acqua per aggiunta della quantità calcolata di potassa caustica e alcool in eccesso separa un prodotto cristallino di color rosso, più solubile, in alcool che non il fenolato potassico isomero; la sua soluzione acquosa per azione dell'anidride carbonica separa il prodotto di partenza:

$$O = C_6H_4 = N-NH.CONH_2$$

da cui si deduce che verosimilmente i due derivati potassici sono rappresentati da:

$$KO.C_6H_4.N = NCONH_2 \quad e \quad O = C_6H_4 = N-NKCONH_2$$

Mi è riuscito passare dalla forma gialla (chinonica) alla rossa (fenolica) scaldando debolmente il chinonsemicarbazone con acqua. Per raffreddamento in una prima operazione, si ha la comparsa di qualche raro cristallino rosso fra i molti gialli; ripetendo più volte l'operazione, specie se in ambiente leggermente ammoniacale, ed infine acidificando debolmente con acido acetico, si ottengono per raffreddamento soltanto gli aghi rossi della forma ossiazoica. Benchè tutti questi fatti diano sin da ora una certa convinzione sulla esistenza delle due forme tautomere della fenolazocarbonammide, continuo ad estendere le mie ricerche poichè ritengo necessario provarlo con una più sicura dimostrazione.

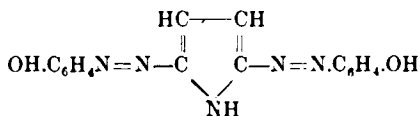
Come ho già accennato, sia l'ossifenilazocarbonammide quanto il chinonsemicarbazone, per ossidazione con acido peracetico a 40° circa originano la:

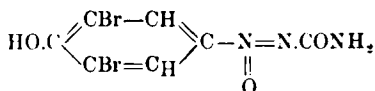
$$\underset{\underset{O}{\|}}{HO.C_6H_4N} = N.CO.NH_2$$

che si comporta nelle linee generali come le altre azossiammidi; così trattata con alcali subisce una analoga decomposizione [7]:

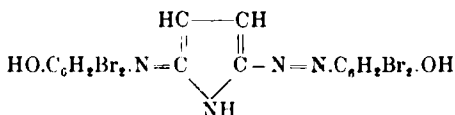
$$\underset{\underset{O}{\|}}{HO.C_6H_4.N} = NCONH_2 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{HO.C_6H_4.N} = NH + CO_2 + NH_3$$

e reagisce allo stesso modo di un diazotato normale.

[7] *Angeli*, Accademia Lincei p. 261, 207 (1917); *Pieroni*, questa Gazz., **52**, **II**, 32; **53**, **III**, 157, 162 (1924).

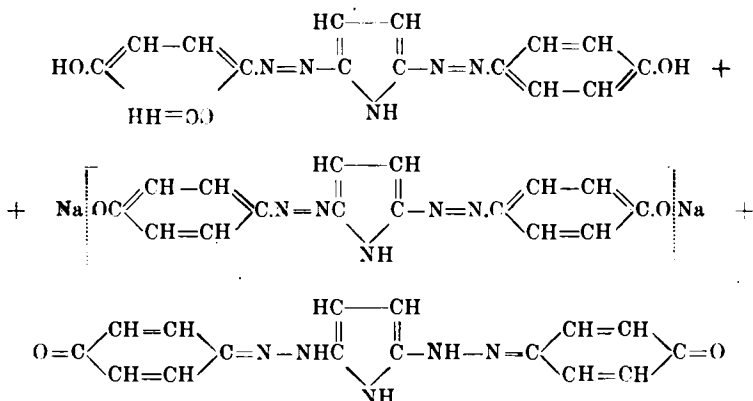
Con pirrolo in ambiente alcalino forma per ciò il bisazoderivato

```
           HC——CH
            ||   ||
OH.C6H4N=N—C     C—N=N.C6H4.OH
             \  /
              NH
```

La fenolazossicarbonammide trattata con bromo in soluzione acetica dà:

```
      CBr—CH
     //      \\
HO.C          C—N=N.CONH2
     \       /   ||
      CBr=CH     O
```

che reagisce con pirrolo in modo analogo alla fenolazossicarbonammide non alogenata e dà:

```
                  HC——CH
                  ||    ||
HO.C6H2Br2.N=C         C—N=N.C6H2Br2.OH
                  \   /
                   NH
```

Entrambi questi bisazoderivati pirrolici si sciolgono facilmente negli alcali diluiti. Le loro soluzioni acquose alcaline sono colorate intensamente in azzurro ed il colore per azione degli acidi (acido carbonico compreso per il derivato non bromurato) passa al giallo arancio e quindi lentamente va separandosi il bisfenolazopirrolo che è di color rosso intenso; lo stesso colore presenta la sua soluzione alcoolica.

Da misure fatte in confronto ad altri indicatori, quali la fenolftaleina il tornasole e il metilorange risulta che come sensibilità il bisossifenilazopirrolo si avvicina molto al tornasole mentre l'analogo derivato bromurato ha un carattere acido leggermente superiore. I cambiamenti di colore più sopra indicati si possono spiegare con le seguenti formule:

```
                            HC———CH
       CH—CH                ||   ||           CH=CH
HO.C<       >C.N=N—C        C—N=N.C<       >C.OH  +
                      \   /              CH—CH
      HH=O.)           NH

                            HC———CH
       CH—CH                ||   ||           CH—CH
+  Na|OC<      >C.N=NC      C—N=N.C<       >C.O|Na  +
       CH=CH          \   /           CH=CH
                       NH

                            HC———CH
       CH=CH                ||   ||            CH=CH
O=C<         >C=N—NHC       C—NH—N=C<         >C=O
       CH=CH          \   /            CH=CH
                       NH
```

PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con G. Buzzi.

p.ossifenilazocarbonammide.

Per giungere alla preparazione di questa sostanza occorre partire da p.amidofenolo purissimo perciò gr. 100 di p.amidofenolo del commercio vengono scaldati con cc. 100 di acido cloridrico (d. 1,45) e alcuni pezzetti di stagno, dopo circa un paio d'ore si diluisce con acqua si porta all'ebollizione e si filtra. Nel filtrato si ta gorgogliare acido solfidrico sino ad eliminazione dello stagno in soluzione. Si filtra e si concentra in corrente d'idrogeno solforato.

Per raffreddamento si separa del cloridrato di p.amidofenolo completamente bianco, prima però di sottoporlo alla diazotazione occorre accertarsi che tutto lo stagno è stato eliminato. Si procede poi nel modo seguente: Gr. 35 di cloridrato di p.ammidofenolo si seiolgono in cc. 100 d'alcool e cc. 13 di acido sollorico concentrato si raffredda agitando energicamente a 10° vi si fanno sgocciolare gr. 20 di nitrato di etile. La diazotazione avviene lentamente per cui la soluzione va mantenuta alla temperatura di 10°-11° per circa due ore agitando di tanto in tanto. A reazione finita si raffredda a 0° e vi si fa sgocciolare lentamente una soluzione di gr. 40 di cianuro di potassio in cc. 100 di acqua. Quindi si acidifica con acido cloridrico concentrato che va aggiunto goccia a goccia osservando che la temperatura non oltrepassi

0°. Man mano che si aggiunge l'acido si separa il nitrile di color rosso mattone, tenuto, in un primo tempo, in soluzione dall'eccesso di cianuro potassico col quale forma complessi solubili:

$$HO.C_6H_4NH_2 \xrightarrow{HNO_2} HO.C_6H_4N{=}N.Cl \xrightarrow{KCN} HO.C_6H_4N{=}N.CN$$

Quando tutto il nitrile è separato si filtra alla pompa, si lava con poc'acqua, si asciuga e si fa seccare nel vuoto su acido solforico. Esso è costituito da aghetti di color giallo bruno solubilissimi in etere ed in alcool; scaldato fonde a 117° con forte decomposizione.

Il nitrile perfettamente secco si scioglie sino a saturazione in etere anidro, nelle soluzioni eteree si fa gorgogliare dell'acido cloridrico secco alla temperatura di 15–16°. La soluzione di mano in mano che va saturandosi di acido cloridrico lascia separare una sostanza rosso scuro a volte un poco pastosa che si deposita alle pareti del recipiente. Quando l'etere sovrastante è quasi incoloro si decanta. Il prodotto separatosi si raccoglie in capsula, evaporato l'etere che lo imbeve, si pone a contatto con acetato di sodio in polvere sottile e poca acqua, si agita; a poco a poco il prodotto solidifica completamente assumendo una forma cristallina ([8]). Si filtra alla pompa, si lava con acqua sino a reazione neutra quindi si fa seccare. La sostanza secca si lava con poco etere, se è sufficientemente pura, scacciato l'etere si può farla cristallizzare dall'acqua scaldata precedentemente a 80°. Altrimenti conviene scioglierla in poco alcool, filtrare la soluzione alcoolica satura, alcalinizzare leggermente con potassa caustica, raccogliere e lavare su filtro con alcool il bel precipitato rosso cristallino che si separa; quindi eliminato l'alcool, il precipitato lo si scioglie nella minor quantità di acqua e nella soluzione che si ottiene vi si fa gorgogliare anidride carbonica. Così si separano dei bellissimi cristallini rossi aghiformi che filtrati, lavati e tenuti nel vuoto su acido solforico fondono a 172°, e questo punto di fusione non varia anche per ulteriori cristallizzazioni dall'acqua e ripetendo il trattamento con alcool, potassa, ecc.

trov. %: N 25,71.
per $C_7H_7O_2N_3$. calc. : 25,45.

([8]) Le reazioni avvenute fra il nitrile e l'acido cloridrico sono verosimilmente

$$HO.C_6H_4N{=}NCN \xrightarrow{HCl} HO.C_6H_4N{=}N\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}NH \xrightarrow{H_2O} HO.C_6H_4N{=}N.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}NH \rightarrow$$

$$\rightarrow HO.C_6H_4N{=}N.CONH_2$$

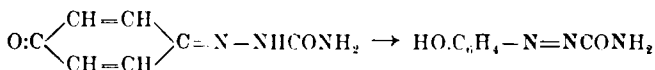
e ciò in accordo con analoga supposizione ammessa in caso analogo da altri.

Il p.chinonsemicarbazone ([9]).

$$O=C\begin{matrix} \diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{matrix}C=N-NH.CONH_2$$

Venne da noi preparato nel seguente modo: gr. 14 di chinone puro vengono sciolti in poco alcool, alla soluzione quasi bollente si aggiungono rapidamente gr. 12 di cloridrato di semicarbazide (con una quantità doppia si ottiene il chinondisemicarbazone) in breve tutto il liquido si trasforma in una massa cristallina a cui conviene aggiungere la quantità calcolata di acetato di sodio per eliminare l'acidità minerale. Quindi si filtra alla pompa e si lava con la minor quantità possibile di acqua. Il prodotto che così si ottiene è puro e può senz'altro servire alla preparazione della fenolazossicarbonammide. Per un ulteriore purificazione si scioglie in alcool, si filtra, si alcalinizza leggermente con potassa caustica in soluzione alcoolica e si diluisce con poco etere, si raccoglie il precipitato rosso cristallino che così si forma, notevolmente più solubile in alcool del corrispondente isomero, si lava con alcool etere, quindi sciolto in poca acqua per azione dell'anidride carbonica si separa un bel prodotto giallo cristallizzato in aghi, scaldato a 120° assume colorazione rossa e fonde a 172° con decomposizione. Si può anche purificare sospendendolo in acqua, quindi alcalinizzando leggermente con ammoniaca, il liquido alcalino, si filtra, acidificando quindi con acido acetico si separano dei bellissimi aghetti gialli che a 120° diventano rossi e fondono decomponendosi a 172°.

La trasformazione completa degli aghetti gialli in quelli rossi vale a dire la tautomerizzazione della forma chinonica nella forma fenolica più stabile:

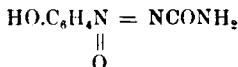
$$O:C\begin{matrix} \diagup CH=CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{matrix}C=N-NHCONH_2 \rightarrow HO.C_6H_4-N=NCONH_2$$

avviene per ripetuti trattamenti del chinonderivato, sospeso in poca acqua, con alcali, in quantità calcolata, per cui tutto passa in soluzione,

([9]) *Thiele*, loc. cit.

quindi per riscaldamento della soluzione stessa a 80°-90° e debole acidificazione con acido acetico; molto lentamente, anche dopo completo raffreddamento, si vanno separando, in una prima operazione, soltanto pochi aghetti rossi frammisti ai molti gialli, ma nelle operazioni successive questi vanno di mano in mano scomparendo per essere sostituiti completamente dai rossi, meno solubili (p. f. 172°). Data la poca stabilità di questa sostanza ben si comprende come la sua soluzione acquosa non si possa sottoporla ad un riscaldamento che si prolunghi oltre pochi secondi e a temperatura vicino a 100°.

Fenolazossicarbonammide.

Anche in acido acetico glaciale i cristalli gialli presentano una maggiore solubilità di quelli rossi. I primi danno una soluzione gialla, gli altri rossa intensa, però posta la soluzione alla temperatura costante di circa 40° in presenza di peridrol questa va a poco a poco colorandosi intensamente in rosso per poi passare al giallo chiaro, dopo alcuni giorni, quando tutta la sostanza di partenza si è trasformata in

$$HO.C_6H_4N \underset{\substack{\| \\ O}}{=} NCONH_2$$

Gr. 6 di ossifenilazocarbonammide finemente polverizzati vengono sospesi in poco acido acetico glaciale e addizionati a cc. 12 di peridrol quindi scaldati a circa 40° per alcuni giorni sino a che si ottiene una soluzione di color giallo arancio contenente ancora traccie di peridrol.

L'acido acetico si lascia evaporare spontaneamente all'aria su un adatto vetro d'orologio, il residuo formato da lunghi cristalli aghiformi si raccoglie, si filtra e si lava con pochissima acqua che si aggiunge al filtrato, questa per evaporazione lascia separare altra sostanza.

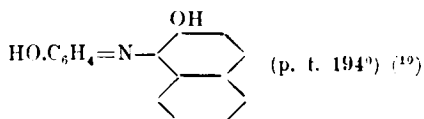
L'azossiammide pura si ottiene facendola cristallizzare con molti riguardi dall'acqua scaldata precedentemente sin quasi all'ebollizione.

È consigliabile dividere il prodotto impuro in due porzioni ed adoperare l'acqua madre della prima cristallizzazione per la seconda porzione. Si ottengono così dei bei cristalli aghiformi di color giallo chiaro che fondono con sviluppo gassoso a 153°.

trov. %: N 23,40.

per $C_7H_7O_3N_3$ calc. : 23,20.

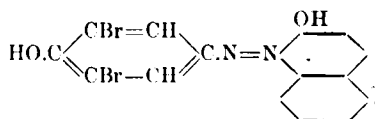
Con β-naftolo in soluzione acquosa alcalina dà come le altre azossiammidi il corrispondente p.ossibenzolazonaftolo:

```
                 OH
HO.C6H4=N—<naftalina>        (p. f. 194°) (19)
```

La fenolazossicarbonammide si scioglie nella minor quantità possibile di acido acetico glaciale, quindi si fa sgocciolare agitando, la quantità calcolata di bromo sciolto pure in acido acetico; a reazione finita si aggiunge acetato di sodio per eliminare l'acidità minerale e si diluisce con acqua. Si purifica per cristallizzazione dall'alcool tiepido, per raffreddamento si separano degli aghi di color giallo che fondono a 212° abbastanza solubili anche in acqua.

trov. %: N 12,44.

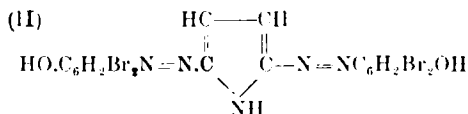
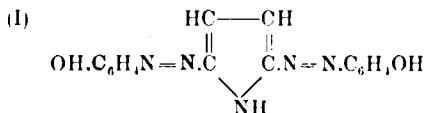
per $C_7H_5O_3N_3Br_2$ calc. : 12,39.

Anche la p.ossibibromofenilazossicarbonammide reagisce in ambiente acquoso alcalino con il β-naftolo dando l'azoderivato corrispondente che si separa dalla soluzione alcalina acidificando con acido acetico e che ricristallizzato dall'alcool si presenta costituito da aghi rossi con riflessi verdi fondenti a 232°:

```
        CBr=CH              OH
HO.C<          >C.N=N—<naftalina>
        CBr—CH
```

Tanto la fenolazossicarbonammide quanto la corrispondente bibromurata reagiscono col pirrolo in ambiente alcalino per dare i composti di cui già dissi nella prima parte di questa nota e cioè:

```
(I)              HC——CH
                 ||    ||
OH.C6H4N=N.C          C.N=N.C6H4OH
                  \  /
                   NH
```

```
(II)                    HC——CH
                        ||    ||
HO.C6H2Br2N=N.C              C—N=NC6H2Br2OH
                         \  /
                          NH
```

(19) G., 1902, II, 938.

Il prodotto primo l'abbiamo ottenuto anche direttamente fra il cloruro di diazofenolo e pirrolo da soluzione alcalina idroalcoolica con rendimenti però più scarsi e con una quantità maggiore di prodotti secondari dai quali si separa molto difficilmente.

Le reazioni sono identiche a quelle che presentano gli altri bisazoderivati pirrolici sui quali hanno il vantaggio di essere solubili nell'acqua leggermente ammoniacale dando soluzioni di un bellissimo azzurro intenso. Messi nell'acido solforico concentrato anche essi, come gli altri bisazopirroli lo colorano intensamente in azzurro.

Uno studio completo su queste ultime sostanze verrà esposto in altra nota.

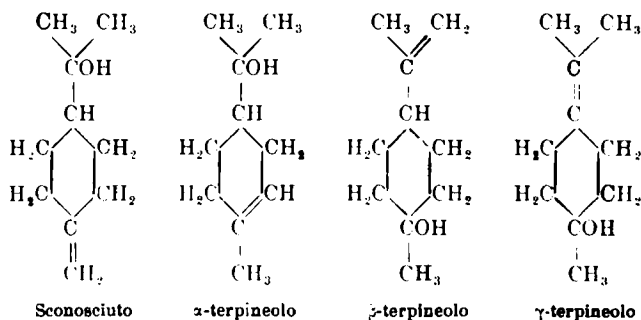
Firenze. — Istituto di Chimica Organica R. Università. Ottobre 1925.

PAOLINI Vincenzo. — Sui terpineoli isomeri e sulla scissione dell'α-terpineolo negli antipodi ottici.

Come indica il titolo della presente nota esistono diversi terpineoli isomeri.

Il terpineolo liquido del commercio, e che prende origine per azione dell'acido solforico o fosforico diluito sull'idrato di terpina, non è una sostanza unica, ma un miscuglio di almeno 3 alcool isomeri, della composizione $C_{10}H_{18}O$, e nel quale si riscontra con sicurezza l'α-terpineol fusibile a 35°, il β-terpineolo che fonde a 32°, ed il terpineolo γ quando si fa uso di acido fosforico.

Dalla terpina teoricamente si possono ottenere 4 differenti isomeri, e cioè:

```
 CH3  CH3          CH3  CH3          CH3  CH2          CH3  CH3
   \  /              \  /              \ //              \  /
   COH               COH                C                 C
    |                 |                 |                 ||
    CH                CH                CH                C
   /  \              /  \              /  \              /  \
H2C    CH2        H2C    CH2        H2C    CH2        H2C    CH2
 |      |          |      |          |      |          |      |
H2C    CH2        H2C    CH         H2C    CH2        H2C    CH2
   \  /              \  //             \  /              \  /
    C                 C                COH               COH
    ||                |                 |                 |
    CH2               CH3               CH3               CH3

Sconosciuto      α-terpineolo      β-terpineolo      γ-terpineolo
```

e che differiscono fra di loro non solo per la diversa posizione nella molecola dell'OH alcolico, ma anche per la posizione del legame etilenico, perchè se l'acido non è di concentrazione sufficientemente debole, la disidratazione si porta nelle catene laterali, come si vede nel terpineolo β.

Wallach (1) fu il primo ad indicare un miscuglio di isomeri nel terpineolo liquido; Baeyer, Stephan ed Helle, dimostrarono ciò sperimentalmente.

La formula ancora oggi in uso, e che corrisponde pienamente a tutto il comportamento chimico e fisico del terpineolo è quella proposta dal Wagner (2), formula confermata dai lavori del Wallach, del Tiemann e Semmler, i quali basandosi sulla formazione del chetolattone e dell'acido terpenilico, dimostrarono che nell'α-terpineolo esiste il complesso:

```
CH3  CH3                CH3  CH3
  \  /                    \  /
  COH       e non          CH
   |                       |
   CH                     COH
  /  \                    /  \
```

cioè l'ossidrile alcoolico non è legato ad un carbonio del nucleo, ma ad un carbonio terziario della catena isopropilica. L'α terpineolo fusibile a 35° si riscontra inoltre molto diffuso in diverse essenze naturali sia allo stato libero, sia eterificato con l'acido acetico, valerianico, sia nella forma otticamente attiva, destrogira e levogira, sia inattivo.

L'attività ottica è variabile. Per un α terpineolo ricavato dall'essenza di corteccia di arancio si ha $[\alpha]_D = + 95^\circ,9'$, mente per un l terpineolo proveniente dall'essenza di linalolo, $[\alpha]_D = - 27^\circ,20'$.

Terpineoli attivi furono anche preparati dai corrispondenti terpeni o derivati terpenici. Dal pinene, con idratazione moderata col metodo Fiawitsky (3), si ottiene terpineolo otticamente attivo, e dello stesso segno del pinene di partenza. O pure, sempre dal pinene, per azione di acido acetico glaciale e cloruro di zinco, con formazione di acetato di terpenile, e successiva saponificazione dell'etere, si arriva a terpineolo attivo con $[\alpha]_D = - 117,^\circ 5'$ che rappresenta la deviazione più elevata osservata fino ad oggi per terpineoli sintetici. Dagli alcooli olefinici linalolo e geraniolo si genera terpineolo attraverso i loro eteri formici od acetici, od anche per semplice isomerizzazione per agitazione con H_2SO_4 diluito.

(1) **Ann.**, **275**, 103. (2) **Ber.**, **27**, 1652, 2273. (3) **Ber.**, **12**, 2354; **20**, 1956.

L'α-terpineolo fortemente attivo con $[\alpha]_D = -106°$ fu preparato sinteticamente dal Wallach (¹), per agitazione del omonopinolo con acido solforico diluito.

Tutti questi terpineoli sono α-terpineoli che vengono per solito ottenuti per ripetute distillazioni frazionate degli olii essenziali che li contengono, adottando come punto di ebollizione 217°, 219° e $D_{15}°$ 0,935, 0,940.

Dal punto di vista chimico le modificazioni sia attive, sia inattive dell'α-terpineolo si comportano in maniera quasi del tutto identica; per ossidazione conducono sempre al cheto-lattone, all'acido terpenilico. Solo il punto di fusione delle modificazioni attive del terpineol sia d- sia l- è un po' più elevato: p. f. 37°-38°, mentre per l'α-terpineolo inattivo è 35°.

Ma la discrepanza più notevole è quella che riguarda l'attività ottica, avendosi infatti per il potere rotatorio dell'α terpineolo sinistrogiro valori discordanti che oscillano da un minimo $[\alpha]_D = -2°,55'$ (Citrus limonum) ad un massimo $[\alpha]_D = -117°,5'$ e per l'α-terpineolo destrogiro oscillano da un minimo $[\alpha]_D = +30°,56'$ ad un massimo $[\alpha]_D = +95°,9'$.

Tutto ciò significa che i vari prodotti che pur rispondono esattamente alla formula $C_{10}H_{18}O$ non sono del tutto puri e l'impurezza è rappresentata da un alcool isomero, anch'esso otticamente attivo, ma meno fortemente, (se non addirittura di segno contrario). La coesisentza di terpineoli isomeri è dovuta all'azione degli acidi adoperati nella preparazione dei terpineoli da rispettivi pineni, acidi, che agiscono come isomerizzanti e come idratanti.

Io ho potuto avere già di ciò la dimostrazione sperimentale, almeno per i terpineoli che provengono per idratazione o per acetificazione dai corrispondenti pineni, e per questi terpineoli, miscuglio di isomeri, riferisco in una seconda nota.

L'α-terpineolo fusibile a 35° che viene isolato mediante raffreddamento dal terpineolo liquido del commercio, è invece una sostanza unica, inattiva alla luce polarizzata.

E poichè contiene nella sua molecola un atomo di carbonio asimmetrico, l'inattività ottica del prodotto preparato sinteticamente dalla terpina, è dovuta alla compensazione dei 2 antipodi, ed il composto racemo è perciò scindibile nei medesimi.

Il metodo di scissione si basa sulla eterificazione dell'alcool con anidride ftalica, e nella preparazione, dallo ftalato acido che ne risulta, di un sale di strienina, che è la base attiva che meglio si presta allo

(¹) Ann., **360**, 89 (1908).

scopo, perchè dà con ciascuno degli stereoisomeri dello ftalato acido da sdoppiare, sali di solubilità marcatamente diversa.

Però tale metodo generale per la depurazione degli alcoli terpenic non è stato ancora utilizzato per il caso dei terpineoli.

E ciò perchè il detto metodo non è utilizzabile in via generale in questo caso. È noto infatti che il terpineolo è molto instabile di fronte agli acidi minerali, ed anche di fronte a qualche acido organico; per cui l'eterificazione quantitativa del terpineolo dalle diverse essenze, per riscaldamento con anidride ftalica, non dà buoni risultati perchè è sempre accompagnata da formazione di dipentene.

Anche per l'alcool tanacetilico il Semmler aveva fatto osservare che la preparazione degli eteri composti di questo alcool, per riscaldamento dell'alcool con le anidridi, non è cosa semplice: « si verificano nel caso dell'alcool tanacetilico delle reazioni secondarie in quanto che gli agenti acidi provocano rotture del nucleo, ed inoltre si verifica facilmente eliminazione di acqua » ([5]).

Ed è perciò che io son venuto già da diversi anni elaborando un metodo che potesse permettere l'eterificazione di questi alcoli poco stabili di fronte agli acidi in modo da poterne avere eteri acidi cristallizzati atti allo scopo proposto.

Con tale mio metodo ho potuto fin dal 1910 preparare un alcool tanacetilico destrogiro, isolato completamente da ogni isomero ottico, per saponificazione dello ftalato acido di tanacetile solido, ben cristallizzato. Tale etere possedeva i caratteri di una sostanza unica perchè comunque ricristallizzato non mutava affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico ([6]).

Questo mio metodo, che può considerarsi come una notevole modificazione del metodo di Haller, consiste nel far avvenire a freddo la eterificazione degli alcool messi a contatto sotto forma di alcolati alcalini con anidride ftalica finemente polverizzata e sospesa in toluolo.

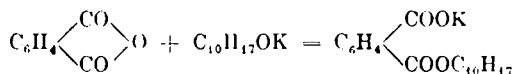
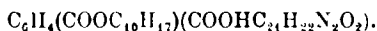
Tale modificazione permette di giungere senza alterazione alcuna del prodotto di reazione, a prodotti cristallini ben definiti, ricorrendo secondo il bisogno, a trasformazioni in ftalati doppi dell'alcool e di un alcoloide, o pure dell'alcool e di un metallo.

Operando in tal modo, e valendomi caso per caso di particolarità già rese note in precedenti lavori, ho potuto conseguire sempre buoni risultati nello studio di alcool terpenici diversi, quali tanacetilico, linalolico, sabinolo, santalolo, carvomentolo.

([5]) Die aetherischen Oele vol. 3, pag. 134-137. ([6]) Rend. accad. Lincei [5] **82**, 1.

Si poteva quindi supporre che tale mio metodo di eterificazione a freddo sarebbe stato indicatissimo per risolvere il problema esposto sui terpineoli permettendo per es. di scindere negli antipodi ottici l'α-terpineolo inattivo.

Infatti una soluzione di α terpineolo in toluene reagisce già a temperatura ordinaria col potassio; la sostituzione dell'idrogeno segue rapidamente ed in modo quantitativo. La soluzione completamente limpida del sale potassico dell'alcool, separata dall'eccesso del metallo, dà con la quantità stechiometrica di anidride ftalica lo ftalato di terpenile e potassio, prontamente solubile in acqua alcalina:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_{10}H_{17}OK = C_6H_4\langle{}^{COOK}_{COOC_{10}H_{17}}$$

Dalla soluzione acquosa alcalina per aggiunta di acido solforico diluito precipita l'etere acido da prima molle pastoso, che rapidamente indurisce. Senza ulteriore purificazione, la soluzione alcoolica dell'etere acido viene salificata con la quantità stechiometrica di stricnina in soluzione cloroformica. Dalla soluzione limpida si deposita rapidamente ben cristallizzato, in lamine bianche splendenti, lo ftalato di terpenile e stricnina e che nella sua composizione risponde alla formula:

$$C_6H_4(COOC_{10}H_{17})(COOHC_{21}H_{22}N_2O_2).$$

Questo sale di stricnina meno solubile contiene la modificazione sinistrogira.

Cristallizzato ripetutamente dall'alcool isobutilico mantiene costante il suo punto di fusione 207°, ed il suo potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = -40°,8'$$

Presenta cioè i caratteri di una sostanza unica. Per saponificazione si ricava un terpineolo sinistrogiro con $[\alpha]_D = -98°,5$ fusibile a 37°-38°.

Le acque madri dalle quali fu separato il sale di stricnina meno solubile, contengono un composto molto solubile derivato da un alcool destrogiro.

Per depurare lo ftalato doppio di stricnina e di terpenile destrogiro, se ne preparò il sale di argento insolubile in acqua, facilmente cristallizzabile dalla soluzione in cloroformio per aggiunta di un miscuglio alcool-etere.

Dal sale di argento puro viene messo in libertà l'etere acido ormai ben cristallizzato, (fusibile costantemente a 116°, con $[\alpha]_D = + 40°,50'$) ed infine per saponificazione con potassa alcoolica si ottiene terpineolo destrogiro che è l'antipodo ottico di quello prima osservato, avendo $[\alpha]_D = + 98°,50$.

PARTE SPERIMENTALE.

L'α-terpineolo di partenza fu acquistato dalla Casa Kahlbaum di Berlino. Presentava i seguenti caratteri: p. f. 35°; p. eb. 218°, odore debole caratteristico.

Fu constatato che era inattivo.

Ftalato di terpenile e stricnina.

Gr. 10 di terpineolo disciolto in 200 cc. di toluolo, si fanno reagire per 10, 12 ore con potassio metallico in nastri sottili ed in eccesso (gr. 4 invece di 2,53) e dopo questo tempo la soluzione del sale potassico dell'alcool decantato dall'eccesso del metallo si fa gocciolare sulla quantità teorica di anidride ftalica (9,6) sospesa in molto toluolo, agitando continuamente.

Dopo 48 ore di riposo, si aggiungono al prodotto della reazione, 400, 500 cc. di acqua alcalina per idrato potassico; nell'acqua passa l'etere ftalico acido sotto forma di sale potassico, e dalla soluzione acquosa per aggiunta di acido solforico diluito, si separa ben presto lo ftalato acido, dapprima un po' molle, ma che dopo riposo sotto acqua si rapprende in massa solida, cristallina. Lavato e disseccato viene disciolto in alcool assoluto, ed alla soluzione alcoolica si aggiunge la quantità equivalente di stricnina finamente polverizzata e tanto cloroformio da avere soluzione completa.

Dal miscuglio alcool-cloroformio si separa prontamente e bene cristallizzato il sale di stricnina, che raccolto su filtro pesa esattamente la metà delle sostanze impiegate.

Questo sale di stricnina meno solubile contiene la modificazione sinistrogira.

Cristallizzato diverse volte dall'alcool isobutilico, si presenta in lamine splendenti, che fondono costantemente a 207°.

trov. %: C 73,4; H 6,92.

per $C_6H_4(COOC_{10}H_{17})(COOH.C_{21}H_{22}N_2O_2)$ calc. : 73,7; 6,77.

Una soluzione in $CHCl_3$ contenente gr. 12,72 di sale in 100 gr. di soluzione dà in tubo lungo 10 c.:

$$\alpha_D = -5^{\circ},^{20}{}_{100}$$

onde:

$$[\alpha]_D = -40^{\circ},^{80}{}_{100}.$$

Ftalato acido di α-l-terpineolo.

Gr. 50 di puro sale di stricnina vengono riscaldati a b. m. con soluz. acquosa di ammoniaca. Il liquido alcalino depurato per filtrazione dalla stricnina, per aggiunta di acido solforico diluito lascia precipitare l'etere acido, ormai ben cristallizzato.

α-l-terpineolo.

Gr. 20 di ftalato acido, sciolto in poco alcool vengono saponificati con potassa alcoolica a caldo: dopo raffreddamento e diluizione con acqua, si distilla il terpineolo in corrente di vapore. Disseccato su carbonato potassico fuso, bolle a 218° (corr.). Liquido oleoso, che col raffreddamento si rapprende cristallizzato. Costanti:

$$\text{p. f. } 37^{\circ}\text{-}38^{\circ};\ D_{15}\ 0{,}935;\ [\alpha]_D = -98^{\circ},^{20}{}_{100}.$$

Ftalato di d-terpineolo e di argento.

Il liquido alcoolico-cloroformico, dal quale fu separato il sale di stricnina meno solubile, abbandonato alla evaporazione spontanea lascia un sale che si cristallizza male dai comuni solventi organici. Per depurarlo ulteriormente preparai il sale di argento.

Dal sale di stricnina viene messo in libertà l'etere acido per azione di una soluzione di ammoniaca, riscaldando a blando calore. Separato l'alcaloide, il liquido filtrato, per aggiunta di nitrato d'argento dà un precipitato bianco voluminoso, che lavato e disseccato, viene ricristallizzato dall'alcool assoluto.

Ftalato acido di d-terpineolo.

Riscaldando il sale puro di argento a b. m. con soluzione di cloruro di sodio, si separa rapidamente tutto l'argento sotto forma di

cloruro, mentre rimane in soluzione lo ftalato di sodio terpenile. Da questa soluzione per aggiunta di acido solforico diluito, precipita lo ftalato acido ormai solido. cristallino, (e che si purifica ulteriormente per cristallizzazione dell'acido acetico glaciale):

$$\text{p. f. } 116^{\circ}\text{; } [\alpha]_D = -40^{\circ},^{50'}{}_{/100}.$$

α-d-terpineolo.

La soluzione alcoolica di ftalato acido viene saponificata a caldo con potassa alcoolica: dopo diluizione con acqua, si distilla in corrente di vapore il terpineolo.

$$[\alpha]_D = +98^{\circ},^{56}{}_{108}.$$

Come mi attendevo son così riuscito a scindere l'α-terpineolo negli antipodi ottici dimostrando ancora una volta di quanta utilità sia il metodo da me proposto nella purificazione e nell'isolamento di alcoli terpenici poco stabili di fronte agli acidi e per i quali si prestavano male o non si prestavano affatto gli altri metodi di purificazione proposti.

Il presente lavoro è stato eseguito nell'anno 1923 nell'Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Roma e venne presentato quale tesi di laurea in chimica e farmacia dal candidato Cesare Ravasini (che ringrazio della valida collaborazione). Tale tesi venne discussa nel novembre 1923. Questo lavoro subì un notevole ritardo nella pubblicazione sia perchè in corso lo studio dei terpineoli isomeri da pineni attivi che oggi posso pubblicare in altra nota su questa stessa Gazzetta, sia per il trasferimento all'Università di Genova.

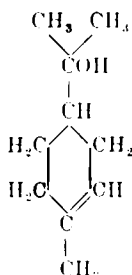
Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

PAOLINI Vincenzo. — Sugli α-terpineoli isomeri. Terpineoli attivi da pineni attivi.

Il terpineolo liquido del commercio, contiene come costituente principale l'α-terpineolo con punto di fusione 35°, che viene così indicato per distinguerlo da altri terpineoli isomeri che si formano contemporaneamente per disidratazione della terpina o del suo idrato.

In una nota precedente, in questa stessa Gazzetta Chimica, ho dimostrato che l'α-terpineolo dalla terpina, il Δ-p-mentenolo 8, contiene un atomo di carbonio asimmetrico, perchè dal composto racemico, mediante cristallizzazione ripetuta dei sali di stricnina dell'etere ftalico acido, sono pervenuto alla separazione degli antipodi ottici con

$$[\alpha]_D = \pm 98^{\circ},^{50}{}_{100}.$$

```
  CH3  CH3
     \/
    COH
     |
     CH
H2C/  \CH2
   |   |
H2C   CH
   \ //
    C
    |
    CH3
```

Nelle essenze naturali si ritrova sia allo stato libero, sia in combinazione con gli acidi acetico, valerianico; sia nella forma destrogira e e levogira, sia nella forma racemica.

Weber ([1]) per primo nel 1887 ritrovò terpineolo attivo nell'olio etereo di cardamomo del Ceylan, e di poi terpineolo fu constatato in molti altri olii essenziali.

Infine svariate vie per ottenere terpineoli attivi vennero scoperte da Lafont ([2]) che partì dal limonene, e da Stephan ([3]) che partì da alcooli terpenici isomeri, linololo e geraniolo. Per idratazione moderata del pinene, in modo da rompere semplicemente la catena centrale, sia col metodo Flawitzky (acido solforico alcoolico), o di Genvresse (H_3AsO_4

([1]) Ann. 238, 90. ([2]) Ann. 6. 15. 153. ([3]) J. prakl. Chem. 60. 244; 58, 109.

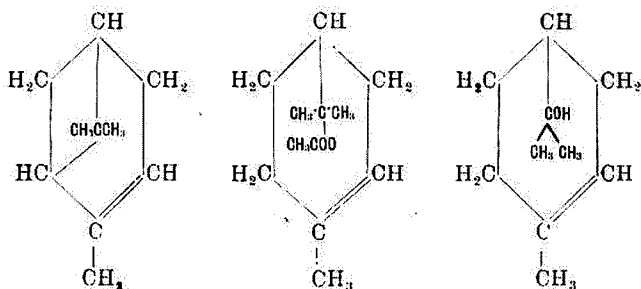
cristallizzato), o anche con acido nitroso, si ottengono terpineoli otticamente attivi e dello stesso segno dei pineni di partenza.

Si giunge pure ai terpineoli otticamente attivi partendo dai pineni attivi per trattamento di questi con acido acetico glaciale ed H_2SO_4 (processo Bertram) e con acido acetico glaciale e $ZnCl_2$ (processo Ertschikowsky).

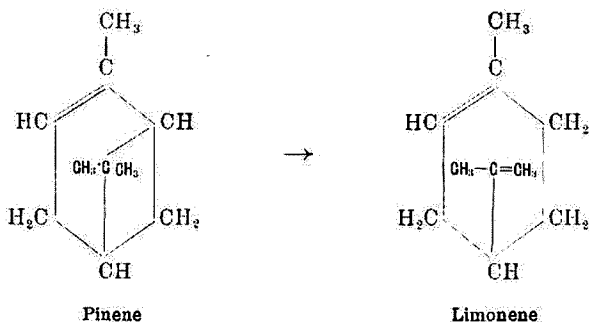
In questo modo in un primo tempo viene spezzato il legame tetranucleare con formazione dell'acetato di terpenile ed in seguito l'acqua saponifica l'etere, come si vede dai passaggi:

CH — H_2C — CH_2 — CH_3CCH_3 — HC — CH — C — CH_3

CH — H_2C — CH_2 — $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$ — CH_3COO — H_2C — CH — C — CH_3

CH — H_2C — CH_2 — COH — CH_3 CH_3 — H_2C — CH — C — CH_3

Questa trasformazione del pinene in terpineolo attivo per fissazione indiretta di una molecola di acqua, si capisce facilmente supponendo, che il pinene si isomerizzi, prima di idratarsi, in limonene:

CH_3 — C — HC — CH — $CH_3 \cdot C$ CH_3 — H_2C — CH_2 — CH → CH_3 — C — HC — CH_2 — $CH_3-C=CH_2$ — H_2C — CH_2 — CH

Pinene **Limonene**

e poi quest'ultimo fissi progressivamente gli elementi dell'acqua nella catena isopropilica dando terpineolo.

Per rottura del nucleo tetroceanico si forma terpineolo attivo come fu ottenuto da Flawitzky; e questo terpineolo, deve essere α-terpineolo; il β-terpineolo non può essere attivo.

Tutti questi α-terpineoli sia che provengono dai diversi olii essenziali, sia che provengano dalla idratazione o acetificazione del pinene, sia dagli alcooli olefinici geraniolo e linalolo, debbono indifferentemente rappresentare un miscuglio di isomeri, miscuglio tanto più complesso a seconda della natura degli acidi adoperati nei diversi processi di preparazione, acidi che agiscono come isomerizzanti e idratanti.

Dal pinene con $[\alpha]_D = -33^\circ,00$ Flawitizky ottenne un terpineolo con $[\alpha]_D = -56^\circ,2'$; ma lo stesso pinene per azione di acido solforico alcoolico più energico gli forniva un terpineolo con potere rotatorio più debole, con $[\alpha]_D = -13^\circ,00$.

Con lo stesso processo Flawitzky, riducendo la durata della reazione a sole 10 ore, Godlewsky [1] otteneva dal pinene sinistrogiro un terpineolo sinistrogiro con $[\alpha]_D = -95^\circ,28'$.

Questa discrepanza è ancora più notevole, per ciò che riguarda la deviazione ottica dei terpineoli naturali.

Tutti questi terpineoli, purificati col concorso della distillazione frazionata, sono tutti prodotti rispondenti esattamente alla formula $C_{10}H_{18}O$, ma non sono puri perchè l'impurezza è rappresentata da alcooli isomeri, anch'essi otticamente attivi, ma meno attivi se non addirittura di segno contrario.

Una depurazione, e quindi una separazione di isomeri, per i diversi terpineoli, non viene ricordata nella letteratura di questo alcool.

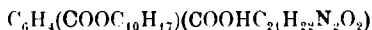
Il metodo particolarmente adatto alla depurazione degli alcool terpenici che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica, e susseguente saponificazione degli eteri ftalici acidi non viene ricordato a proposito del terpineolo, perchè per riscaldamento di esso con le anidridi si verificano reazioni secondarie con rottura del nucleo, eliminazione di acqua e formazione di dipentene.

Tuttavia in seguito ai buoni risultati che ho conseguito in questi ultimi anni con alcooli terpenici diversi, tanacetilico, linalolico ecc., e recentemente nella scissione dell'α-terpineolo negli antipodi ottici, operando in modo da escludere ogni riscaldamento, sostituendo cioè al processo di eterificazione dell'anidride sull'alcool a caldo, la reazione a freddo tra una soluzione del sale potassico dell'alcool con l'anidride, e facendo ricorso alla formazione di ftalati doppi di terpenile e stricnina, sono riuscito a pervenire a sostanze cristallizzabili, che si prestano a tutte le purificazioni.

Su questo procedimento serviva naturalmente di criterio, sia il punto di fusione, sia il potere rotatorio.

[1] Chem. Zentr. 1899. I, 1241.

Sono così pervenuto ad un sale di stricnina che fonde costantemente a 207° e che nella sua composizione corrisponde alla formula

$$C_6H_4(COOC_{10}H_{17})(COOHC_{21}H_{22}N_2O_2)$$

e che deve considerarsi come una sostanza unica perchè comunque ricristallizzato, non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Dal pinene sinistrogiro con $[\alpha]_D = -33°,^{50}/_{100}$, sia col metodo Flawitzky, sia col processo Ertchikowschy, si ottiene un terpineolo il cui etere acido salificato con stricnina, conduce sempre allo stesso etere dal punto di fusione 207°, e che per saponificazione dà α-l-terpineolo con $[\alpha]_D = -98°,^{32}/_{100}$ cioè un α-l-terpineolo identico a quello ottenuto con processo identico di lavorazione, nella scissione negli antipodi ottici dall'α-terpineolo inattivo.

Da pinene destrogiro con $[\alpha]_D = +29°,^{50}/_{100}$ in condizioni identiche si perviene ad un etere dal punto di fusione 207°, che per saponificazione dà d-α-terpineolo con $[\alpha]_D = +95°,00$ valore leggermente più basso di quello già osservato nella scissione dell'α-terpineolo.

Che poi realmente sia stata realizzata la separazione di un vero e proprio individuo chimico da un isomero ottico, se ne ha la prova ulteriore nei caratteri del sale di stricnina che mano a mano rimane indietro nella depurazione del prodotto grezzo finchè non si ottiene lo ftalato puro, fusibile a 207°.

Per evaporazione del solvente dalle acque madri dalle quali fu separato il sale meno solubile, e che ormai abbandonate a sè per lungo riposo, non separano più sostanza cristallizzata, per saponificazione del residuo si ricava un terpineolo il cui potere rotatorio specifico non solo è diverso dal puro α-terpineolo con $[\alpha]_D = \pm 98°,^{50}/_{100}$ ma più basso ancora di quello posseduto dall'alcool di partenza, come fu ottenuto nella lavorazione del pinene col processo Flawitzky o col processo Ertchykowsky.

PARTE SPERIMENTALE.

Materiale di partenza. — Dalla essenza di trementina del commercio, per ripetute distillazioni frazionate fu isolata la porzione bollente a 157-158° $D_{15°} = 0,80$ con $[\alpha]_D = -35°,5'$.

Ftalato acido di l-α-terpineolo.

Processo Flawitzky. — Gr. 150 di pinene con gr. 350 di alcool a 90°, e gr. 150 di acido solforico al 70 % (d = 1,64) vengono agitati continuamente per la durata di 10 ore.

Trascorso questo tempo lo strato inferiore ben separato viene versato in molta acqua ghiacciata. La sostanza oleosa che si separa ha marcato odore di terpineolo.

Gr. 50 di prodotto, disseccato accuratamente con carbonato potassico, e disciolto in gr. 250 di toluolo viene posto a reagire con potassio filiforme ed in eccesso: la soluzione limpida separata dall'eccesso del potassio reagisce prontamente con anidride ftalica. Dopo 48 ore ore di riposo per aggiunta di acqua alcalina per idrato potassico, si asporta in forma di sale potassico, l'etere ftalico acido, e dal liquido alcalino ben separato dal toluolo, per aggiunta di acido solforico diluito, precipita un liquido denso oleoso che presto si rapprende in una massa cristallina quasi solida.

E' un miscuglio di eteri e decomposto tal quale con potassa alcoolica di terpineolo con $[\alpha]_D = -57^{\circ},00$.

Ftalato di l-α-terpineolo e stricnina.

Gr. 50 di ftalato acido vengono disciolti in 200 cc. di alcool assoluto. ed alla soluzione alcoolica si aggiungono gr. 54 di stricnina finamente polverizzata e tanto cloroformio da portare in soluzione la stricnina.

Col riposo si separa rapidamente e ben cristallizzato il sale di stricnina che raccolto su filtro e lavato, pesa all'incirca la metà, delle sostanze impiegate. Cristallizzato ripetutamente dall'alcool amilico, fonde costantemente a 207°.

Una soluzione in $CHCl_3$ contenente gr. 11,15 in 100 gr. di soluzione dà in tubo lungo 10 cm. $\alpha_D = -4^{\circ,60}{}_{100}$ per cui $[\alpha]_D = -41^{\circ,25}$ (lα.-terpineolo). — Gr. 30 di puro sale di stricnina con $[\alpha]_D = -41^{\circ,25}{}_{100}$ vengono agitati a caldo con soluzione acquosa di ammoniaca; ed il liquido alcalino separato dalla stricnina, per aggiunta di acido solforico diluito lascia precipitare l'etere ftalico acido solido, cristallino, che per saponificazione con potassa alcoolica dà l-α-terpineolo.

Caratteri: p.f. 37-38°; $D_{15^{\circ}} = 0,935$; $[\alpha]_D = -98^{\circ,32}{}_{100}$

Per eliminazione del solvente delle acque madri, e saponificazione del prodotto residuale si ricava α-terpineolo con $[\alpha]_D = -27^0,00$.

Terpineolo secondo Ertschikowsky. — Dal pinene con $[\alpha]_D = -33^0,50$ con acido acetico glaciale e cloruro di zinco, attraverso l'acetato di terpenile, e susseguente saponificazione, venne isolato un alcool che eterificato nel solito modo con anidride ftalica, dà un'etere acido dal quale per saponificazione si ricava un α-terpineolo con $[\alpha]_D = -57^0,00$.

Il sale di stricnina dell'etere acido purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool amilico, fonde costantemente a 207°, e presenta costante il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D = -40^0,^0/_{100}$.

Per saponificazione, dà l-α-terpineolo con $[\alpha]_D = 98^0,^{10}{}_{100}$.

Per evaporazione delle acque madri, e per saponificazione del residuo, si ottiene l-terpineolo con $[\alpha]_D = -27^0,^0{}_{100}$.

I risultati ottenuti con pinene destrogiro non sono molto discordanti: solo si osserva per α_D un valore alquanto inferiore. Osservazione già fatta dallo stesso Flawitzky, e probabilmente dovuta ad una parziale decomposizione del prodotto.

Ad ogni modo però la notevole concordanza dei valori:

$$[\alpha]_D = -98^0,^{32}{}_{100} \text{ e } [\alpha]_D = -98^0,^{10}{}_{100}.$$

ottenuti per i terpineoli descritti in questa nota con il valore:

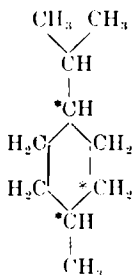
$$[\alpha]_D - 98^0,^{20}{}_{100}.$$

ottenuto per il terpineolo sinistrogiro dalla scissione del terpineolo inattivo negli antipodi ottici, mi permette di ritenere assai probabile di essere giunto, grazie al mio metodo, ad isolare come individui chimici le due forme stereoisomere dell'α-terpineolo.

Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

PAOLINI Vincenzo. — Carvomentoli isomeri dal Carvacrolo.

In alcuni precedenti lavori [1] ho dimostrato come i diversi Carvomentoli (Mentan — 2 olii) rispondenti alla formula generale di costituzione:

```
   CH3  CH3
     \  /
      CH
      |
     *CH
    /    \
H2C       CH2
  |        |
H2C       *CH2
    \    /
     *CH
      |
     CH3
```

preparati dai diversi autori [2] con metodi diversi e da diversi prodotti di partenza non rappresentino determinati individui chimici o forme racemiche di individui determinati, ma siano da ritenersi miscugli in proporzioni non ben definite di alcuni degli 8 stereoisomeri che la teoria ci fa prevedere dalla formula sopra ricordata, in causa della presenza nella molecola di tre atomi di carbonio asimmetrici.

Così mentre da una parte riuscivo a scindere negli antipodi ottici il carvomentolo ottenuto dalla riduzione del carvenone, potevo dall'altra dimostrare come il carvomentolo attivo ($[\alpha]_D = -10^{\circ},{}^{83}/_{100}$) ottenuto da Wallach [3] nella riduzione del nitrofellandrene era un miscuglio per lo meno di due isomeri ottici a potere rotatorio notevolmente diverso.

Anche il carvomentolo ottenuto dal Vavon [4] per riduzione diretta del carvone ordinario (destrogiro) mediante idrogeno in presenza di platino, fu riconosciuto quale miscuglio di isomeri ottici. Gli isomeri componenti tali miscugli vennero in ogni caso accuratamente separati preparando e purificando gli eteri ftalici dell'alcool terpenico con metodo in precedenza [5] da me descritto e caratterizzato *come processo di eterificazione a freddo con anidride ftalica.*

(1) Rend. Accad. Lincei, [5], 82, II, 134, 731. (2) Vedi Bibliografia nei lavori citati (3) Ann. 287, 37 (1895). (4) Compt. rend., 153, 68 (1911). (5) Vedi lavori citati.

Si poteva pensare di preparare altri fra i carvomentoli stereoisomeri teoricamente prevedibili servendosi come materiale di partenza del miscuglio dei due esaidrocarvacroli inattivi ottenuti dal Brunel col metodo di Sabatier [6] denominati rispettivamente α- e β-carvomentoli. Lo sdoppiamento di questi in antipodi ottici è reso più complicato dal dover separare prima i due racemi isomeri che costituiscono il miscuglio, separazione questa non effettuata dal Brunel.

Tale difficoltà però è stata da me sormontata impiegando il mio metodo di eterificazione a freddo. Ed infatti dei due ftalati acidi di α e β carvomentolo costituenti il miscuglio, il primo (α) e solubilissimo in etere di petrolio (P. E. 60-70°), mentre l'altro (β) è insolubile o quasi nel detto solvente. I due eteri ftalici così separati potevano essere quindi purificati ulteriormente.

L'isomero α si purifica attraverso il sale di argento ben cristallizzabile, quello β invece si purifica per cristallizzazione dell'acido acetico glaciale. Con tali ftalati furono preparati i relativi sali di stricnina, base che si presta meglio allo scopo, sia per la modalità delle operazioni, sia anche perchè dà con ciascuno degli stereoisomeri dello ftalato acido da sdoppiare sali di solubilità marcatamente diversi.

Lo ftalato acido di β-carvomentolo, che fonde costantemente a 125° dà un sale di stricnina molto solubile nei comuni solventi organici. Da una soluzione in tetracloruro di carbonio per aggiunta di etere di petrolio, si separa ben cristallizzato un sale meno solubile fusibile a 148-150° e che contiene il carvomentolo sinistrogiro con $[\alpha]_D = -1^{\circ},{}^{81}/_{100}$ mentre, dal sale rimasto nelle acque madri per saponificazione si ricava un carvomentolo destrogiro con $[\alpha]_D = +1^{\circ},{}^{79}/_{100}$, e che è presumibilmente l'antipodo ottico di quello prima osservato. Lo ftalato acido di α-carvomentolo, molle sciropposo, fu depurato attraverso il suo sale di argento che viene precipitato dalla soluzione acquosa del sale ammoniacale con nitrato di argento. Dal sale di argento puro e cristallizzato da un miscuglio di cloroformio-alcool e che fonde a 225°, viene rigenerato l'etere acido dell'alcool persistentemente molle. Il sale di stricnina, preparato con l'alcaloide libero, cristallizza con difficoltà. Da un miscuglio di benzolo-etere si scinde in due frazioni dotate di solubilità marcatamente diverse.

La frazione di sale meno solubile contiene l'alcool sinistrogiro con $[\alpha]_D = -2^{\circ},{}^{70}/_{100}$ mentre le acque madri contengono un altro sale molto solubile, sciropposo, che però dà un alcool destrogiro $[\alpha]_D = +2^{\circ},{}^{59}/_{100}$.

(6) Bull. soc chim., 3, (1905).

PARTE SPERIMENTALE.

Il carvomentolo di partenza presentava i seguenti caratteri: punto di ebullizione 235°; densità a 15° = 0,9856, inattivo.

Per la riduzione del carvacrolo in esaidrocarvacrolo mi attenni in parte alle indicazioni del Brnnel (loc. cit.): la temperatura di riduzione più adatta è quella di 180-190°, mantenendo in contatto il catalizzatore col carvacrolo in presenza di idrogeno per avere una idrogenazione più che possibile completa. Se si accelera l'operazione si ottiene un prodotto di riduzione che contiene il 50 % di carvacrolo inalterato. Agitando il miscuglio di carvacrolo ed esaidrocarvaerolo con soluzione al 5 % di idrato sodico, passa in soluzione il carvacrolo e viene a galleggiare uno strato limpido di carvomentolo puro. In questo modo ho potuto preparare gran quantità di carvomentolo in poche ore.

Ftalato acido di α- e β-carvomentolo.

Gr. 20 di carvomentolo di riduzione, miscuglio di α- e β-carvomentolo, disciolti in 500 cc. di toluolo, si fanno reagire a temperatura ordinaria con potassio metallico tagliato in lamine sottili ed in eccesso per 4 o 5 ore. Trascorso questo tempo, la soluzione limpida del sale potassico decantata dall'eccesso del metallo, si fa gocciolare nella quantità teorica di anidride ftalica (gr. 19,40) sospesa in toluolo ed agitando continuamente. Dopo 48 ore di riposo si aggiungono al prodotto della reazione 700-800 cc. di acqua alcalina per idrato potassico: nell'acqua passa l'etere ftalico acido sotto forma di sale potassico e dalla soluzione acquosa per aggiunta di acido solforico diluito, si separa ben presto lo ftalato acido, dapprima oleoso ma che dopo riposo sott'acqua si rapprende in una massa solida appiccicaticcia.

Questo prodotto di reazione con l'anidride ftalica che è costituito da una miscela di almeno 2 ftalati, viene ripetutamente agitato con etere di petrolio a freddo che scioglie prontamente lo ftalato acido di α-carvomentolo, lasciando indietro lo ftalato acido di β-carvomentolo, solido, cristallino.

Ftalato acido di β-carvomentolo.

Viene purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acido acetico glaciale. Si arriva così ad un etere del p.f. 125° che non solo nella

sua composizione corrisponde alla formula di ftalato acido di carvomentolo

$$HOOC.C_6H_4.COOC_{10}H_{19}$$

ma che deve inoltre considerarsi come sostanza unica perchè comunque ricristallizzato non muta affatto il suo punto di fusione.

Una soluzione al 10 % in alcool assoluto risulta completamente inattiva.

Ftalato di β-carvomentolo e stricnina.

Gr. 10 di ftalato acido, p.f. 125° vengono disciolti in poco alcool assoluto, ed alla soluzione alcoolica si aggiunge la quantità equivalente di stricnina finemente polverizzata. Per evaporazione del solvente rimane indietro il sale di stricnina molto solubile nei comuni solventi organici.

Da una soluzione in tetracloruro di carbonio per aggiunta di etere di petrolio si ottiene un precipitato bianco cristallino che raccolto su filtro pesa la metà delle sostanze impiegate.

Questo sale di stricnina meno solubile contiene il carvomentolo sinistrogiro. Fonde a 148°.

Una soluzione in alcool etilico assoluto contenente gr. 6,02 di sale in 100 gr. di soluzione dà in tubo lungo 2 dm.

$$\alpha_D = -1^0,{}^{66}/_{100} \text{ onde } [\alpha]_D = -14^0,{}^{72}/_{100}$$

Ftalato acido di l-β-carvomentolo.

Gr. 20 di puro sale di stricnina vengono disciolti in alcool ed alla soluzione alcoolica si aggiunge acido cloridrico d = 1,18, ed in eccesso in modo da salificare tutta la stricnina; per aggiunta di acqua, lo ftalato acido si separa insolubile e ben cristallizzato.

Lavato con acqua e disseccato, viene ricristallizzato dall'acido acetico glaciale. Fonde a 125°.

Una soluzione in alcool metilico contenente in 100 gr. di soluzione gr. 10,786 di ftalato acido dà, in tubo lungo 1 dm.

$$\alpha_D = -0^0,{}^{40}/_{100} \text{ onde } [\alpha]_D = -3^0,{}^{70}/_{100}$$

l-β-carvomentolo.

Gr. 15 di ftalato acido sciolto in poco alcool, vengono saponificati a caldo con potassa alcoolica: dopo diluizione con acqna si distilla il carvomentolo in corrente di vapore.

Disseccato con K_2CO_3 questo bolle a 218°, è un liquido oleoso, limpido, con debole odore di menta.

$$\text{Costanti} \quad D_{15^\circ} = 0{,}9082 \quad ; \quad n_D^{15} = 1{,}4610$$

$$\alpha_D = - 1^\circ,{}^{64}/_{100} \text{ (tubo 10 cm.)} \quad \text{onde:} \quad [\alpha]_D = 1^\circ,{}^{81}/_{100}$$

Ftalato di d-β-carvomentolo.

Il liquido del quale fu separato il sale di stricnina meno solubile, lascia per evaporazione un sale di stricnina dall'aspetto vetroso che viene senz'altro trasformato nel corrispondente ftalato acido per azione dell'acido cloridrico in soluzione alcoolica. Ricristallizzato dall'acido acetico, fonde a 125°.

Una soluzione in alcool metilico contenente gr. 11,920 di ftalato acido per 100 gr. di soluzione, dà in tubo lungo 10 cm.

$$\alpha_D = + 0^\circ,{}^{45}/_{100} \quad \text{onde} \quad [\alpha]_D = + 3^\circ,{}^{77}/_{100}.$$

ð-β-carvomentolo.

La soluzione alooolica di ftalato acido viene saponificata a caldo con potassa alcoolica: dopo diluizione, il carvomentolo viene distillato con vapor d'acqua.

$$\text{Costanti: p. eb. } 218^\circ, \; D_{15^\circ} = 0{,}9081 \quad ; \quad n_D^{10} = 1{,}461$$

$$\alpha_D = + 1^\circ,63/_{100} \text{ (tubo 10 cm.)} \quad \text{onde:} \quad [\alpha]_D = + 1^\circ,{}^{79}/_{100}$$

È l'antipodo ottico di quello prima osservato.

α-Carvomentolo.

Lo ftalato acido di carvomentolo, solubile a freddo in etere di petrolio, è una massa sciropposa che non cristallizza da nessuno dei comuni solventi organici.

Per purificarlo viene trasformato in sale di argento.

Gr. 50 di ftalato sciropposo viene disciolto in acqua contenente la quantità necessaria di ammoniaca, ed alla soluzione appena alcalina si aggiunge nitrato d'argento. Il precipitato bianco, voluminoso, lavato e disseccato viene cristallizzato per aggiunta di etere solforico alla soluzione in cloroformio. Aghi bianchi p. fonde a 225°.

Rigenerando, dal sale di argento precedente, l'etere acido, persiste lo stato sciropposo di esso.

Il sale di stricnina preparato nel solito modo, si presta anch'esso male alla cristallizzazione, perchè solubilissimo nei vari solventi.

Da una soluzione in benzene, per aggiunta di etere di petrolio, precipita una frazione di sale meno solubile, non purificata ulteriormente che fonde male verso 110°, e che per saponificazione dà carvomentolo sinistrogiro con $[\alpha]_D = -2°,^{70}/_{100}$.

Il sale più solubile, ricavato per evaporazione delle acque madri, fornisce per saponificazione e distillazione in corrente di vapore, un carvomentolo destrogiro con $[\alpha]_D = +2,^{20}/_{100}$ che è presumibilmente l'antipodo ottico di quello sopra osservato.

La discrepanza tra i valori relativi ai due antipodi e quindi la relativa incertezza dei valori stessi deve attribuirsi certamente ad impurezze ancora contenute nei prodotti così separati. Ciò nonostante se si considerano le difficoltà che presentano i derivati dell'α–carvomentolo quasi tutti sciropposi e di difficilissima purificazione, ci si può convincere che anche in questo caso il mio metodo ha reso un ottimo contributo alla conoscenza dei diversi carvomentoli isomeri.

Posso così riassumere nella seguente tabella la provenienza e le caratteristiche dei diversi carvomentoli isomeri che in questi ultimi anni ho potuto isolare mercè il mio metodo.

N. d'ord.	PROVENIENZA	$[\alpha]_D$	Bibliografia
1° 2°	**Dalla scissione del carvom. inattivo**	$-\ 1°,^{32}/_{100}$ $+\ 1°,^{83}/_{100}$	*Paolini*. - **Atti. R. Acc. Linc. XXXVIII 136 (1919)**
3° 4° 5° 6°	**Dalla riduzione del Carvacrolo con H_2 in pres. di catalizz.**	$-\ 1°,^{81}/_{100}$ $+\ 1°,^{79}/_{100}$ $-\ 2°,^{70}/_{100}$ $+\ 2°,^{20}/_{100}$	*Paolini*. **Questa nota (1925)**
7° 8°	**Dalla riduzione del Carvone con H_2 in pres. di Pt**	$-\ 8°,^{54}/_{100}$ $+\ 8°,^{29}/_{100}$	*Paolini*. - **Atti R. Acc. Linc. XXX 373 (1921)**
9° 10°	**Dal Fellandrene**	$-\ 8°,^{63}/_{100}$ $-\ 20°,^{38}/_{100}$	*Paolini*. - **Atti R. Acc. Linc. XXX 312 (1921)**

Se si osserva la tabella, considerando le difficoltà già esposte che portano qualche piccola discrepanza nei diversi dati, si potrebbero ritenere gli stessi individui rispettivamente il 1° e il 3°, il 2° e il 4°, il 7° e il 9°.

Concluderei allora, affermando di aver isolato col mio metodo ben sette degli otto stereoisomeri prevedibili per il carvomentolo. A completare la serie mancherebbe ancora l'antipodo destrogiro del carvomentolo con $[\alpha]_D = -20,^{30}/_{100}$.

Ma su queste ricerche ritornerò fra breve con lavori che ho in corso onde completare la serie degli otto carvomentoli ed eliminare pure qualche piccola discrepanza per i valori dell'alfa carvomentolo.

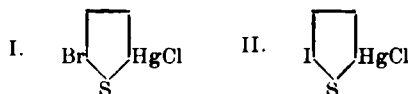
Genova. — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università. Luglio, 1925.

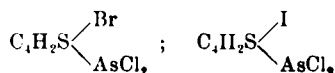
FINZI C. — Derivati arsenicali del tiofene. - (Nota III) (1).

I. — Acidi alogenotienilarsenici.

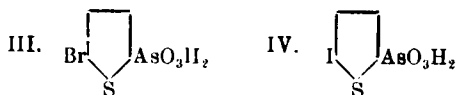
Il metodo di sintesi da me applicato per la preparazione dei derivati arsenicali del tiofene, si presta anche alla preparazione degli acidi alogenotienilarsenici che descrivo in questa nota. Il metodo di sintesi consiste nell'azione del tricloruro d'arsenico sugli alogeno derivati del cloruro di mercuriotienile.

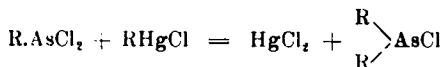
Gli alogenoderivati presi in considerazione sono il 2-bromo e il 2-iodiotiofene, i quali per trattamento con $HgCl_2$ dànno i corrispondenti cloromercurioderivati di costituzione nota (2):

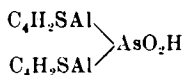
I. Br–[tiofene, S]–HgCl II. I–[tiofene, S]–HgCl

Per trattamento di questi due prodotti con cloruro arsenioso, si ottengono rispettivamente i due cloruri bromo e iodio tienilarsenioso:

$$C_4H_2S\begin{cases}Br\\AsCl_2\end{cases} \quad ; \quad C_4H_2S\begin{cases}I\\AsCl_2\end{cases}$$

(1) Questa Gazzetta. 45, II, 280 e 290 (1912). (2) *Steinkopf* e *Bauermeister*, Ann. 403, 67 e 68.

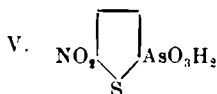
che non ho separato dalla massa di reazione, ma che ho direttamente trasformato por ossidazione negli acidi arsenici corrispondenti:

III. Br-thienyl-AsO_3H_2 (S) IV. I-thienyl-AsO_3H_2 (S)

In questa reazione si formano, come è noto, piccole quantità di cloruri arseniosi secondari, dovuti alla reazione che avviene in una seconda fase:

$$R.AsCl_2 + RHgCl = HgCl_2 + {R \atop R'}\!\!>AsCl$$

Nelle mie condizioni d'esperienza la quantità di questi cloruri secondari formatasi, non deve essere molto forte, poichè nel prodotto di ossidazione non ho avuto occasione di riconoscere la presenza di quantità sensibili degli acidi bis (alogenotienil)-arsenici:

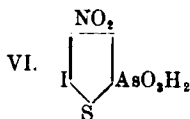
$$\begin{matrix} C_4H_2SAl \\ C_4H_2SAl \end{matrix}\!\!>AsO_2H$$

che avrebbero dovuto formarsi.

La preparazione degli acidi bromo e iodiotienilarsenico era interessante, perchè essi potevano prestarsi a stabilire la posizione del nitrogruppo nel prodotto di nitrazione ([3]) dell'acido 2-tienilarsenico. La posizione del nitrogruppo in quel composto non era stata dimostrata; ma osservando il comportamento del tiofene attraverso i suoi derivati e rilevando che tutti i radicali negativi sostituiscono di preferenza gli atomi di idrogeno in posizione α, si era supposto che anche per nitrazione dell'acido 2 tienilarsenico si formasse un derivato alfa e che per conseguenza la formola di costituzione dell'acido nitrotienilarsenico fosse la seguente:

V. NO_2-thienyl-AsO_3H_2 (S)

([3]) **Questa Gazzetta, 45**, II. 291 (1915).

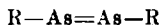
Da questo nitroderivato per riduzione con amalgama di sodio, avevo già ottenuto l'aminoacido corrispondente: su di esso ho tentato la sostituzione dell'aminogruppo con bromo o con iodio per confrontare i caratteri dell'acido alogenotienilarsenico così ottenuto con quelli dell'acido di sicura posizione ottenuto in precedenza per diretta sintesi. Ma anche in questo caso si manifesta la notevole differenza di comportamento tra gli aminoderivati del benzolo e quelli del tiofene e così mentre partendo dall'acido p-aminofenilarsenico si riesce con ottimi rendimenti e con grandissima facilità a trasformarlo con la reazione di Sandmeyer in acido p-iodiofenilarsenico ([1]), questa reazione non riesce con il derivato tiofenico; l'acido aminotienilarsenico si lascia bensì diazotare senza evidente decomposizione, ma applicando la reazione in varie condizioni, per quanto si noti un normale svolgimento d'azoto non sono riuscito a separare l'acido alogenotienilarsenico che doveva formarsi: potei soltanto separare lievi quantità di un acido arsenico organico, che non contiene nè azoto nè alogeni; e che probabilmente rappresenta l'acido ossitienilarsenico. La purificazione e l'analisi di questo acido non mi è stata possibile per i lievissimi rendimenti ottenuti nella reazione che lo produce.

Gli acidi 2-2' bromo e iodiotienilarsenico come quasi tutti gli acidi arsenicali organici primari, non precipitano a freddo con la miscela magnesiaca, ma soltanto all'ebollizione: hanno del resto comportamento analogo salvo che di fronte all'acido nitrico: mentre l'acido iodiotienilarsenico trattato con miscuglio solfonitrico si lascia facilmente nitrare, (nè posso dire in quale delle posizioni 3-5 entri il nitrogruppo):

VI. (anello tiofenico: NO_2 in alto; I, AsO_3H_2; S)

il bromoderivato invece trattato con HNO_3 conc. si riottiene inalterato; trattato con miscuglio solfonitrico in parte si decompone, ma non si nitra.

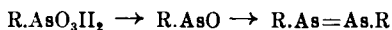
II. Arsenotiofenderivati.

I composti arsenicali organici contenenti nella loro molecola una coppia di atomi di arsenico trivalente, legati tra di loro per una doppia valenza:

$$R-As=As-R$$

([1]) Questa Gazzetta, 40, I, 128 (1910).

sono designati nella letteratura tedesca che ne descrisse i primi termini col nome di *arseno-derivati*, e questa designazione si è generalizzata e mantenuta nella nuova letteratura chimica.

Il metodo più comunemente usato per la preparazione di questi composti consiste nella riduzione degli acidi arilarsenici primari: come termine intermedio della riduzione si ottengono gli ossidi arilarseniosi poi gli arsenoderivati:

$$R.AsO_3H_2 \rightarrow R.AsO \rightarrow R.As{=}As.R$$

Quale dei vari mezzi di riduzione indicati per gli acidi e per gli ossidi risponda meglio allo scopo, dipende dalle proprietà dell'arseno-derivato che si deve ottenere anche in rapporto ai gruppi sostituenti che esso contiene, poichè è noto quale sensibilità mostrino gli arseno-derivati in genere di fronte ai reattivi chimici.

Alla serie dei riduttori fin'ora adoperati per tali preparazioni (acido fosforoso, cloruro stannoso, amalgama di sodio, idrosolfito sodico) Bart [5] ne ha recentemente suggerito un altro, l'acido ipofosforoso che presenta in realtà notevoli vantaggi sugli altri riduttori già consigliati; è di azione rapida, e soltanto con un prolungato riscaldamento si ottengono composti alterati per profonda riduzione come invece più facilmente avviene con altri mezzi riducenti. L'acido ipofosforoso come anche l'acido fosforoso, sono poi i soli riduttori che lasciano inalterato il nitrogruppo e che mi permisero quindi di ottenere i nitroarsenoderivati qui descritti.

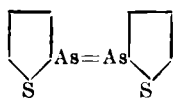
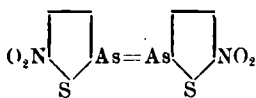
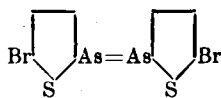
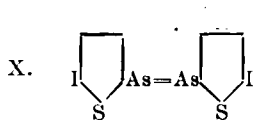
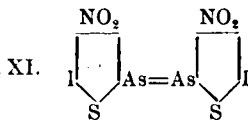
Ho preparato i seguenti arsenotiofenderivati:

$C_4H_3S{-}As{=}As{-}C_4H_3S$ — VII.

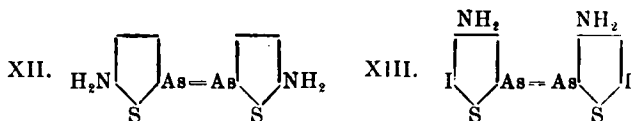
$O_2N{-}C_4H_2S{-}As{=}As{-}C_4H_2S{-}NO_2$ — VIII.

$Br{-}C_4H_2S{-}As{=}As{-}C_4H_2S{-}Br$ — IX.

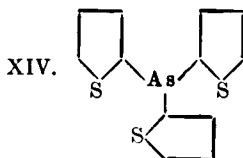
X. $I{-}C_4H_2S{-}As{=}As{-}C_4H_2S{-}I$

XI. $I(NO_2)C_4HS{-}As{=}As{-}C_4HS(NO_2)I$

(5) Ann., 429, 115.

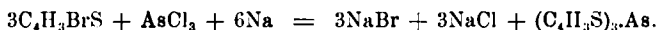
Tutti gli arsenoderivati ottenuti si presentano come sostanze amorfe gialle, di colore più o meno intenso che può andare anche al rosso-mattone in relazione alla temperatura alla quale si fa agire il riduttore adoperato e all'azione più o meno prolungata del riduttore stesso. Trattati con acqua ossigenata in presenza di alcali si ossidano trasformandosi nei corrispondenti acidi: come in generale gli arsenoderivati della serie benzolica, così anche questi del tiofene non mostrano un punto di fusione netto, ma si decompongono gradatamente al calore. Essi si dimostrano insolubili o quasi nei comuni solventi organici, talchè non riesce possibile la loro purificazione. È per questo che ho dovuto sottoporre all'analisi questi arsenoderivati come li ottenevo nella riduzione, avendo cura di adoperare prodotti di partenza puri, di lavare accuratamente con acqua i composti ottenuti nella riduzione e lasciarli poi essiccare nel vuoto. I prodotti qui descritti non contenendo gruppi salificabili, sono quindi insolubili e negli acidi e nelle basi: per questo essi non possono essere portati in soluzione acquosa e non si prestano perciò a prove sperimentali sugli animali. A questo scopo meglio si presterebbero, anche per l'importanza farmacologica dei gruppi sostituenti, i due aminoarsenotiofenderivati:

XII. H_2N–C_4H_2S–As=As–C_4H_2S–NH_2 XIII. (NH_2) I–C_4HS–As=As–C_4HS–I (NH_2)

che si possono ottenere per opportuna riduzione dell'acido nitrotienilarsenico e iodionitrotienilarsenico, ma su di essi mi riservo di riferire dopo i risultati delle prove farmacologiche.

Tritienil-2-arsina. — Steinkopf ([6]), ripetendo la sintesi dei derivati tiofenarsenici col procedimento già da me applicato e distillando frazionatamente a pressione ridotta il prodotto di reazione, ottenne oltre al cloruro tienilarsenioso e ditienilarsenioso anche la tritienilarsina:

XIV. $(C_4H_3S)_3As$

([6]) Ann., 413, 317.

Questo prodotto si può anche ottenere applicando la sintesi di Michaelis [7] facendo cioè reagire il sodio metallico sopra una soluzione eterea di 2-bromotiofene e tricloruro d'arsenico:

$$3C_4H_3BrS + AsCl_3 + 6Na = 3NaBr + 3NaCl + (C_4H_3S)_3.As.$$

Si ottiene così con discreti rendimenti la tritienilarsina come olio denso, colorato in giallo-bruno, che anche col lungo riposo e raffreddamento non cristallizza. Una soluzione eterea di tritienilarsina trattata con una soluzione alcoolica di cloruro mercurico lascia cristallizzare un sale doppio che può separarsi come polvere cristallina o in scaglie splendenti-madreperlacee.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido 5-bromotienil-2-arsenico (form. III).

Gr. 20 di cloruro di mercurio bromotiofene (form. I) ottenuto secondo le indicazioni di Steinkopf [8], vengono finemente macinati e mescolati con gr. 20 di tricloruro d'arsenico: si nota un sensibile innalzamento di temperatura specialmente se il derivato mercurico non era perfettamente secco: si finisce la reazione riscaldando sul b. m. e agitando accuratamente la massa che da prima pastosa, si fa fluida. Si lascia raffreddare e si filtra alla pompa per separare la piccola quantità di cloruro di mercuriobromotiofene che non ha reagito, insieme al sublimato formatosi nella reazione: l'olio bruno, filtrato, che rappresenta una miscela contenente l'eccesso di $AsCl_3$ adoperato ed il cloruro bromotienilarsenioso $Br.C_4H_2S.AsCl_2$ formatosi nella reazione, non l'ho separato per distillazione frazionata a pressione ridotta, ma trasformato direttamente nei corrispondenti acidi arsenici. Per questo si dibatte l'olio con acqua, si rende alcalina la massa con idrato sodico al 20 % e si aggiunge dibattendo di continuo acqua ossigenata al 15 % circa fino a completa ossidazione. La sostanza oleosa con questo trattamento passa per la maggior parte in soluzione ad eccezione di sensibili quantità di idrato di mercuriobromotiofene sfuggito alla reazione: si filtra la soluzione e si acidifica con acido cloridrico di media con-

(7) Ann., 321, 160 (ecc.). (8) Ann., 403, 67.

centrazione, con che precipita l'acido 5-bromotienil-2-arsenico sotto forma di sottili lamine bianche, brillanti. Per concentrazione delle acque madri si ottengono ancora sensibili quantità di prodotto.

L'acido purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente e sottoposto all'analisi diede:

trov. %: Br 28,50; As 26,35.

per $C_4H_4O_3BrSAs$ calc. : 27,87; 26,10 (9).

L'acido bromotienilarsenico, lasciato in essicatore, o riscaldato in stufa ad acqua non diminuisce di peso e fino a 300° si dimostra infusibile. E' solubile in acqua bollente, insolubile in alcool. Con miscela magnesiaca dà a caldo la reazione degli acidi arsenici primari.

Acido 5-iodiotienil-2-arsenico (form. IV).

La preparazione si conduce in modo analogo alla precedente.

Pesi uguali di cloruro di 2-mercurio 5-iodiotiofene (10) e di cloruro arsenioso intimamente mescolati si riscaldano qualche tempo sul b. m. e dopo raffreddamento si separa il liquido oleoso dalla sostanza indisciolta.

L'olio filtrato viene ossidato in presenza di soluzione alcalina con acqua ossigenata e dalla soluzione alcalina filtrata si precipita l'ac. iodiotienilarsenico per acidificazione con acido cloridrico e con ac. solforico. Con questo trattamento oltre alla precipitazione dell'acido arsenico organico si nota assai spesso un forte ingiallimento della soluzione dovuto a separazione di iodio derivante da una parziale decomposizione che subisce il cloruro di iodiotiofenmercurio nel trattamento con $AsCl_3$: in questo caso l'acido iodiotienilarsenico resta assai bruno: è opportuno quindi lavare il prodotto con una soluzione acquosa di anidride solforosa quindi: si purifica facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente.

trov. %: J 38,29; As 22,18.

per $C_4H_4O_3ISAs$ calc. : 38,02; 22,46.

L'ac. 2-5-iodiotienilarsenico si presenta in laminette splendenti che riscaldate fino a 300° si dimostrano infusibili: sono solubili in acqua bollente, insolubili in alcool. Con miscela magnesiaca dà a caldo la reazione degli acidi arsenici organici primari.

(9) In quasi tutti i prodotti qui descritti l'arsenico venne determinato col metodo di Rupp e Lehmann Chem. Zentr., I, 1082 (1911). (10) loc. cit.

Acido (3 o 4) nitro-5-iodiotienil-2-arsenico (form. VI).

Gr. 4 di acido 2 5-iodiotienilarsenico finemente macinati vengono addizionati di circa 7 cm^3 di un miscuglio nitrosolforico formato da 2 parti di HNO_3 conc. e 3 parti H_2SO_4 conc. avendo cura di agitare opportunamente e d'impedire un'elevazione di temperatura refrigerando il recipiente con ghiaccio. In breve l'acido arsenicale passa in soluzione e questa va assumendo una colorazione gialla. Si lascia il recipiente a temperatura normale e dopo qualche tempo di riposo, si versa la soluzione acida in 60-70 parti di acqua e ghiaccio. Precipita così l'acido nitroiodotienilarsenico come prodotto cristallino, gialliccio: una piccola quantità rimane nella soluzione acquosa acida, dalla quale in parte si separa dopo riposo di qualche giorno. Ricristallizzato dall'acqua bollente si presenta in lamine sottili, gialle, lucenti, che fondono a 302°: una determinazione d'azoto diede:

trov. %: N 3,79.

per $C_4H_3O_5NISAs$ calc. : 3,69.

L'acido oltre che in acqua bollente è solubile in alcool a freddo, e in ac. acetico conc. bollente da cui si separa cristallizzato in prismetti: precipita all'ebollizione con miscela magnesiaca.

Trattato con idrati alcalini si scioglie con colorazione rosso-cupo intensa: la soluzione alcalina riscaldata qualche tempo a b. m. e dopo raffreddamento acidificata, precipita un prodotto di decomposizione bruno pecioso che contiene notevoli quantità di iodio libero. L'acido quindi con questo trattamento non subisce lo scambio dell'alogeno con l'ossidrile come poteva supporsi ([11]), ma una decomposizione più profonda.

Tritienil-2-arsina (form. XIV).

Gr. 10 di 2-bromotiofene p. eb. 149°-153° vengono disciolti in 70 cm. circa di etere anidro e addizionati di gr. 3,7 di tricloruro d'arsenico di fresco distillato: nella soluzione eterea cosi ottenuta si lasciano cadere a piccole porzioni gr. 6 (forte eccesso del teorico) di sodio metallico tagliato in sottili lamine: il tutto si lascia a sè per varie ore agitando frequentemente, poi riscaldato qualche tempo a ricadere. La soluzione eterea si separa per filtrazione dall'eccesso di sodio e dal cloruro e bromuro sodico formatosi, si distilla una parte dell'etere e il

([11]) Chem. Zentr. I, 1522 (1912); D. R. P. 245 536.

resto si lascia evaporare spontaneamente. Resta così nn olio denso, giallo bruno, di odore speciale, che ha azione fortemente irritante sulla cute, e che deve perciò essere maneggiato con qualche riguardo: una determinazione d'arsenico sul prodotto così ottenuto ba dato valori un po' alti, forse perchè ancora impuro di lievi quantità di tricloruro di arsenico:

trov. %: As 24,80.

per $C_{12}H_9S_3As$ calc. : 23,15.

La tritienilarsina è insolubile in acqua, alquanto solubile in alcool caldo, solubile in etere: la soluzione alcoolica non precipita con l'acido cloroplatinico, ma addizionato di una soluzione alcoolica di cloruro mercurico separa dopo qualche tempo il sale doppio come sostanza cristallina polverulenta, che all'aria anuerisce lentamente.

2-2'-arseootiofene (form. VII).

Gr. 2 di ac. 2-tienilarsenico sciolti in circa 15 cm^3 d'alcool etilico vengono addizionati di un notevole eccesso di acido fosforoso cristallizzato e il tutto riscaldato a ricadere sul b. m. Va così separandosi lentamente l'arsenoderivato come sostanza gialla che durante il prolungarsi del riscaldamento si fa giallo aranciata.

Questa preparazione avviene più rapidamente e più sicuramente adoperando invece l'acido ipofosforoso. Addizionando a 2 grammi di ac. tienilarsenico qualche cm. di ac. ipofosforoso al 50 % circa, l'acido arsenicale passa in soluzione la quale immersa in un b. m. bollente, comincia a intorbidarsi diventando lattescente e a separare poi rapidamente l'arsenoderivato come sostanza amorfa giallo-canarino. Raccolto dopo raffreddamento alla pompa e lavato con acqua, si fa essicare nel vuoto.

trov. %: As 47.03.

per $C_8H_6S_2As_2$ calc. : 47,46.

Riscaldato in bagno ad olio prima di 100° comincia a rammollire decomponendosi gradatamente senza fondere. Con gli ossidanti si trasforma nell'acido tienilarsenico. E' insolubile nei comuni solventi organici.

5-5'-binitro-2-2'-arsenotiofene (form. VIII).

Gr. 2 di ac. nitrotienilarsenico sciolti in 15 cm^3 di alcool e addizionati di un notevole eccesso di ac. fosforoso cristallizzato, vengono riscaldato su b. m. per qualche tempo. Va separandosi così il nitroar-

senoderivato da prima giallo che va poi incupendo verso il rosso-arancio. Più sicuramente riesce la riduzione con acido ipofosforoso D. 1.27: il nitroacido vi si scioglie rapidamente e immergendo il recipiente nel b. m. bollente si va separando il nitroarsenoderivato come sostanza amorfa, giallo-verdastra. Si diluisce con acqua e dopo raffreddamento si filtra, si lava e si essica nel vuoto. Una determinazione d'azoto diede:

trov. %: N 6,71.

per $C_8H_4O_4N_2S_2As_2$ calc. : 6,89.

Il nitroarsenoderivato è insolubile nei comuni solventi organici: riscaldato in b. a olio verso i 150° comincia a imbrunire e a 170°–178° si decompone completamente con esplosione: riscaldato a fiamma diretta denota violentemente.

5-5'-bibromo-2-2'-arsenotiofene (form. IX).

Gr. 2 di acido 5-bromotienil-2-arsenico vengono addizionati di un eccesso di ac. ipofosforoso dens. 1,27 e riscaldati sul b. m.

In breve il composto passa in soluzione e dopo qualche tempo comincia la separazione dell'arsenoderivato come sostanza gialla peciosa che però col raffreddamento si fa solida e friabile. Si raccoglie, si lava con acqua e si essica nel vuoto. Una determinazione di As nel prodotto così ottenuto diede:

trov. %: As 30,98.

per $C_8H_4Br_2S_2As_2$ calc. : 31,64.

Il prodotto al riscaldamento comincia a rammollire verso i 130° e verso i 170° fonde, spumeggiando. Come gli altri arsenoderivati trattato con acqua ossigenata in ambiente alcalino, passa in soluzione per dare l'acido bromotienilarsenico.

5-5'-biiodio-2-2'-arsenotiofene (form. X).

Si ottiene riducendo a caldo l'acido 5-iodiotienil-2-arsenico con ac. fosforoso o meglio con acido ipofosforoso concentrato e riscaldando sul b. m. Si presenta come sostanza gialla amorfa con caratteri comuni ai precedenti arsenoderivati:

trov. %: As 26,07; I 44,37.

per $C_8H_4I_2S_2As_2$ calc. : 26,41; 44,72.

A 135° incomincia a fondere, e a 175° è fuso quasi completamente.

Binitro-5-5'-biiodio-2-2'-arseootiofene (form. XI).

Si può ottenere riducendo una soluzione alcoolica dell'acido nitro-5-iodiotienil-2-arsenico con acido fosforoso e riscaldando sul b. m. oppure usando l'ac. ipofosforoso. Il nitroacido ben macinato trattato direttamente con ac. ipofosforoso al 50 % imbrunisce mentre si nota una forte elevazione di temperatura. Occorre raffreddare con acqua e agitare di continuo la massa: il nitroacido così non passa in soluzione ma da giallo canarino, cambia al giallo-arancio. Si finisce dopo qualche tempo la riduzione riscaldando brevemente la massa immergendo il recipiente in acqua calda; poi si diluisce con acqua, si raccoglie, si lava e si essica nel vuoto.

trov. %: N 4,49.
per $C_8H_2O_4N_2I_2S_2As_2$ calc. : 4,25.

Il prodotto così ottenuto comincia a rammollire verso i 120° e verso i 140° si decompone con forte produzione di carbone: riscaldato a fiamma diretta si decompone ma senza denotare come il nitroarsenotiofene. Ossidato con acqua ossigenata in presenza di alcali, passa in soluzione trasformandosi nel corrispondente acido iodionitrotienilarsenico.

Parma. — Istituto di Chim. Farm. della R. Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le
bbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero
ei volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897).
Il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume.
s.: Gazz. chim. Ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

ıalyst . . . . - The Analyst.
ın. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
ın. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
ın. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
ın. chim. applicata . . . . . . - Annali di Chimica applicata.
ın. fals. . . . . - Annales des falsifications.
rch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
rch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
ti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
ti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
er. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
er. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
ochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
ll. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
ll. soc. chim. Belg. . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
l. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societatei de chimie din Romania.
em. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
em. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
em. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
imie & industrie . . . . . . - Chimie & Industrie.
mpt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
ktrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
ızz. chim. ital. . . . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
orn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
lvetica chim. Acta . . . . . . - Helvetica Chimica Acta.
n Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute. Carnegie Scholarship Memoirs.
Am. Chem. Soc. . . . . . . - Journal of the American Chemical Society.
Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
Soc. Chem. Ind. . . . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
lloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
natsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
n. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
arm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
arm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
dium . . . . - Radium.
c. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
v. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
nd. accad. Lincei . . . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
az. sper. agrar. ital. . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenchemie.

ANNO LV — DICEMBRE 1925 — Fasc. XII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui : Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200,00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguite a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Carozzi C. — Relazioni di isomorfismo fra i cianuri doppi $K_2Zn(Cy)_4$, $K_2Cd(Cy)_4$, $K_2Hg(Cy)_4$. (19-XI-925).

Carrara G. — Sopra una pseudocatechina. (27-XI-925)

Padoa M. e Vita N. — Sul rendimento delle reazioni fotochimiche con luci complesse. - (II). (3-XI-925).

Passerini M. — Passaggio dalle ossime a nitrili per mezzo del cianuro di potassio. (16-XI-925).

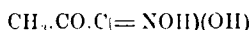
Vecchiotti L. — Preparazione delle bijodoacetanilidi. (23-XI-925).

Vecchiotti L. — Azione dell'acetato mercurico sulla o-toluidina. (23-XI-925).

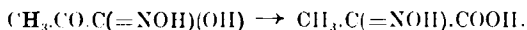
Vecchiotti L. e Carani N. — Azione dell'acetato mercurico sulla dicloroanilina 1.2.4. (6-XI-925).

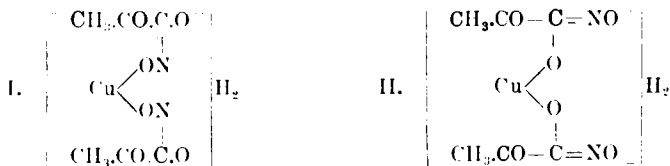
GASTALDI C. e STRATTA R. – Acidi α-chetoformidrossamici e derivati. - Nota XI.

In questa Nota riferiamo sull'acido acetilformidrossammico e sul suo dimero, sopra alcuni sali complessi degli acidi α-chetoformidrossammici e sopra alcune proprietà chimico-fisiche degli acidi α-chetoformidrossammici e di alcuni loro derivati.

Dell'acido acetilformidrossammico $CH_3.CO.CO.NH.OH$ oppure:

$$CH_3.CO.C(=NOH)(OH)$$

già descritto da uno di noi sotto forma del monoidrato del rispettivo composto bisolfitico $CH_3.C(OSO_2Na)(OH).C(=NOH).(OH).H_2O$ [1], è già nota la proprietà di isomerizzarsi per azione degli acidi forti diluiti nell'ossima dell'acido piruvico:

$$CH_3.CO.C(=NOH)(OH) \rightarrow CH_3.C(=NOH).COOH.$$

L'acido acetilformidrossamico inoltre dà origine a dei sali complessi tra i quali quelli sodio-ramici e potassio-ramici sono i più caratteristici e più adatti per le ricerche [2]. Considerati secondo la teoria di Werner essi sarebbero i sali di sodio e di potassio di un acido bibasico avente probabilmente una delle due formule strutturali:

$$\text{I.}\quad \left[\begin{array}{c} CH_3.CO.C.O \\ | \\ Cu\begin{array}{l} \diagup ON \\ \diagdown ON \end{array} \\ | \\ CH_3.CO.C.O \end{array}\right] H_2 \qquad\qquad \text{II.}\quad \left[\begin{array}{c} CH_3.CO-C=NO \\ | \\ Cu\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \\ | \\ CH_3.CO-C=NO \end{array}\right] H_2$$

Che l'elemento rame in detti sali complessi appartenga all'anione lo prova la colorazione intensa bluastra delle loro soluzioni acquose,

(1) Questa Gazzetta, 53, 638 (1923). (2) Sopra alcuni sali e sali complessi dell'acido benzoilformidrossamico, che uno di noi per il primo ha preparato, riferiremo in una prossima nota.

ed il fatto che i reattivi più sensibili del catione $Cu^{\cdot\cdot}$, ferrocianuro potassico, solfocianato potassico, acido solfidrico, non svelano la presenza dello ione rameico. Invece le soluzioni acquose dei sali in questione, col Kufferon dànno un leggero precipitato, però è da ritenersi non si tratti di una reazione ionica. Dalle soluzioni acquose del sale sodio-ramico il piroantimoniato potassico precipita i ioni sodio.

Le soluzioni acquose dei sali complessi sodio-ramico e potassio-ramico dànno origine coi ioni $Ba^{\cdot\cdot}$; $Cu^{\cdot\cdot}$; $Pb^{\cdot\cdot}$; $Ni^{\cdot\cdot}$; $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, ad altri sali nei quali i cationi ora menzionati sostituiscono gli elementi metallici alcalini. Alcuni di questi sali, quali quelli ottenuti coi ioni $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, si separano immediatamente sotto forma microcristallina, gli altri si separano dopo qualche tempo.

I dati analitici, quelli crioscopici e quelli della conducibilità molecolare concorderebbero colle formule strutturali sopra segnate: infatti i sali sodio-ramico e potassio-ramico crioscopicamente dànno i valori degli elettroliti ternari ed anche quelli della conducibilità molecolare appaiono convincenti. Però un fatto da noi constatato, ci lascia pensosi sulla esattezza delle formule riferite, che perciò diamo con ogni riserva, ritenendo che esse debbano essere confermate da altre ricerche.

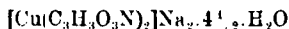
Il fatto ora accennato è il seguente:

Se alla soluzione acquosa e concentrata dei sali sodio-ramico e potassio-ramico si aggiunge poco a poco una soluzione al 20 % di acido solforico, la soluzione dapprima intensamente bluastra diventa verde-scuro; proseguendo nell'aggiunta dell'acido minerale ad un dato momento si osserva un cambiamento rapidissimo della colorazione e la soluzione diventa verde-chiaro, simile a quella delle soluzioni di acetato di nichel. Il fatto, per sè stesso, non sarebbe sorprendente perchè la variazione della colorazione dipenderà dalla scissione dell'acido complesso nei suoi componenti. Se però ora, in opportune condizioni, si cerca d'isolare l'acido organico che dà origine a detti sali complessi, si ottengono due sostanze e cioè: l'acido acetilformidrossammico e il suo dimero. I rapporti genetici fra il monomero ed il dimero e viceversa non sono ancora stati ben definiti dalle nostre ricerche. Per ora abbiamo stabilito che in determinate condizioni il dimero si depolimerizza e questo avviene quando lo si tratta con fenilidrazina, con o-fenilendiammina con metilfenilidrazina assimmetrica; cioè coi reattivi ora menzionati esso fornisce gli identici derivati che si ottengono coll'acido acetilformidrossammico e cioè: un fenilidrazone fusibile a 189°, una 3 cheto-2-metil-3,4-diidro-1,4 benzdiazina fusibile a 245° e un metilfenilidrazone fusibile a 127°. Ripetiamo che i derivati ottenuti dal dimero li abbiamo ottenuti mettendoci nelle condizioni impiegate per il monomero, non escludiamo

però che dal dimero in altre condizioni di esperienza si ottengano dei derivati diversi.

Le due sostanze monomero e dimero si differenziano invece nettamente nel comportamento verso l'acetato di rame. L'acido acetilformidrossammico con una soluzione di acetato di rame dà una colorazione verde scuro-erba, il dimero con lo stesso reattivo dà un precipitato verde-azzurro.

Sale sodio-ramico (diacetiiformidrossammato cuproato di sodio) (3)

$$[Cu(C_3H_3O_3N)_2]Na_2.4^1/_2.H_2O$$

Si ottiene assai facilmente dal composto bisolfitico dell'acido acetilformidrossammico nelle seguenti condizioni:

Preparazione: Gr. 15 di composto bisolfitico (4) si sciolgono in una soluzione satura di acetato di rame avente la temperatura di 30-40° si filtra e quando la miscela ha raggiunto la temperatura ambiente poco per volta si aggiunge una soluzione di idrossido di sodio al 20 % fino a che la soluzione, inizialmente verde-scuro, appare bluastra con sfondo leggermente violaceo. Dopo pochi minuti comincia a separarsi il sale complesso in cristalli grigio-verdastri. Rendimento gr. 7.

Esaminati al microscopio i cristalli si presentano in laminette birifrangenti.

Per le analisi, per le determinazioni crioscopiche e della conducibilità il sale venne lavato accuratamente, prima con acqua, poi con alcool (5).

trov. %: H_2O 20,80; Cu 16,12; Na 11,65.

per $C_6H_6O_6N_2Na_2Cu.4^1/_2H_2O$ calc. : 20,60; 16,20; 11.72.

Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 103 115.

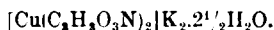
per $C_6H_6O_6N_2Na_2Cu$ calc.: 311,5.

(3) La terminologia qui usata è quella adoperata dal Weiland nel suo pregievole trattato « Einführung in die Chemie der Complex verbindungen ». (4) Per la preparazione dei sali complessi abbiamo impiegato del composto bisolfitico dell'acido acetilformidroesamico mescolato a bisolfito sodico come si ottiene dalla preparazione per aggiunta di alcool. (5) Le analisi e le determinazioni fisico-chimiche vennero eseguite nel laboratorio privato del dott. R. Stratta.

Conducibilità a 18° N (6)	$[Cu(C_3H_3O_3N)_2]Na_2$ V	Λ_∞ = 82,5 (7)	
		Λ	μ
0,1	10	49,75	99
0,05	20	56,12	112,2
0.02	50	65,05	130,1
0,01	100	69,40	139,7
0,005	200	73,60	147,2
0,001	1000	80,00	160.0
0,0005	2000	81,00	162,0
		per 0,1 N	$\alpha = 0,58$

È solubile nell'acqua con colorazione bluastra ed insolubile nei comuni solventi organici. La sua soluzione acquosa dopo parecchi giorni assume una colorazione nettamente verde specialmente se esposta alla luce e la conducibilità diminuisce sensibilmente. Gli acidi minerali e anche l'acido acetico lo decompongono completamente. Riscaldato a 115° comincia a perdere acqua ed a 150° in 8 ore diviene anidro alterandosi leggermente ed acquistando un colore più verde, conservato in vaso chiuso dopo 24 ore odora leggermente di ammoniaca. Riscaldato in tubetto con bagno d'olio prima si disidrata diventa verdastro e a circa 230° esplode con discreta violenza. La sua soluzione acquosa diluita ha reazione leggermente alcalina (indicatore fenolftaleina).

Sale potassio-ramico (diacetilformidrossammato cuproato di potassio).

$$[Cu(C_3H_3O_3N)_2]K_2.2^1/_2H_2O.$$

Si ottiene sciogliendo il composto bisolfitico dell'acido acetilformidrossamico in una soluzione satura di acetato di potassio avente la temperatura di 40–50°, aggiungendo poi una soluzione satura di acetato di rame ed infine dell'idrossido di potassio al 15 % fino a che la miscela assume una colorazione bluastra con sfondo leggermente violaceo. Il sale potassio-ramico si separa in esili lamine grigio chiaro verdastro con lucentezza argentea. Al microscopio si presenta in aggregati di lamine sottili a contorno irregolare. Il rendimento è un po' inferiore a quello della preparazione del sale sodio-ramico.

(6) N= a grammo-equivalente. (7) Λ_∞ è stato determinato per estrapolazione grafica.

Per l'analisi il sale venne lavato accuratamente prima con acqua poi con alcool.

trov. %: H_2O 11,56 ; Cu 16,35 ; K 20,15.

per $C_6H_6O_6N_2CuK_2.2^1/_2H_2O$ calc. : 11.57 ; 16,33 ; 20,11.

Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 100 112.

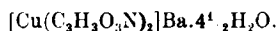
per $C_6H_6O_6N_2CuK_2$ calc. 327.

Conducibilità N	$[Cu(C_3H_3O_3N)_2]K_2$ V	$\Lambda_\infty = 112$	
		Λ	μ
0,1	10	71,88	143
0.05	20	80,90	161,8
0,02	50	90,05	180,1
0,01	100	97,60	195,2
0,005	200	101,40	202,8
0.001	1000	107.10	214,2
0,0005	2000	110,60	221,2

per 0,1 N $\alpha = 0,64$

Nelle sue proprietà questo nuovo sale complesso non si differenzia dall'analogo sale sodio-ramico. E' solubile nell'acqua, insolubile nei solventi organici. La sua soluzione diluita ha reazione leggermente alcalina. Riscaldato con bagno ad olio prima si disidrata poi diventa leggermente verdastro e a circa 200° esplode con violenza.

Sale bario-ramico (diacetilformidrossammato cuproato di bario).

$[Cu(C_3H_3O_3N)_2]Ba.4^1/_2H_2O.$

Come abbiamo già detto dalle soluzioni acquose dei sali complessi sodio-ramico o potassio-ramico si ottengono facilmente per doppio scambio i sali bario-ramico, piombo-ramico, calcio-ramico, ecc., pochissimo solubili nell'acqua. Per ora abbiamo analizzato il sale bario-ramico. Si ottiene come precipitato polverulento trattando la soluzione acquosa dei sali complessi sopramenzionati con cloruro di bario. Al microscopio si presenta in minuti cristalli a contorno esagonale.

trov. %: Ba 28,60 ; Cu 13,00.

per $C_6H_6O_6N_2CuBa.4^1/_2H_2O$ calc. : 28,40 ; 13,13.

Riscaldato a 115° perde in cinque ore il 6,9 % in peso di acqua corrispondente a $1^1/_2$ H_2O, a 150° diviene anidro ma si decompone lievemente assumendo colorazione verdastra. A 160° svolge ammoniaca in modo apprezzabile e a 210° scoppia blandamente.

Preparazione dell'acido acetilformidrossammico e del dimero.

$CH_3.CO.C(=NOH)(OH)$ oppure $CH_3.CO.CO.NH.OH$ e $(C_3H_5O_3N)_2$.

La grande solubilità dell'acido acetilformidrossamico e del dimero nell'acqua e la loro poca solubilità nei solventi organici più adatti etere, acetato di metile, acetato di etile, non permette di estrarli dalle soluzioni acquose in quantità apprezzabili, e siccome non si può eliminare l'acqua per riscaldamento così l'abbiamo sottratta con solfato sodico anidro, espediente già usato da A. Angeli e allievi (8) e che fornisce ottimi risultati. Nel caso nostro abbiamo operato nelle seguenti condizioni:

Gr. 25 di sale sodio-ramico si impastano con pochissima acqua ed alla poltiglia si aggiunge una soluzione al 20 % di acido solforico fino a che la miscela assume la colorazione di una soluzione di acetato di nichel. Si aggiunge poi, poco per volta, del solfato sodico anidro fino a che il tutto si rapprende in una massa solida; infine si polverizza, e si estrae ripetutamente con etere. Evaporando il solvente alla temperatura ordinaria e a pressione ridotta si ottiene un residuo cristallino incoloro che costituisce la miscela dell'acido acetilformidrossamico e del dimero. Il primo, l'acido acetilformidrossamico, è solubile a caldo nell'etere mentre il dimero, in assenza del monomero, è affatto insolubile. Perciò riscaldando la massa cristallina con dell'etere una parte di sostanza si scioglie e per raffreddamento fornisce l'acido acetilformidrossamico il quale ricristallizzato dall'etere si ottiene in tavolette incolore fusibili a 106° con decomposizione. Esaminate al microscopio si presenta in lamine birifrangenti analoghe a quelle del sale complesso sodio-ramico.

trov. %: N 13,72.

per $C_3H_5O_3N$ calc. : 13.60.

Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 97 100.

per $C_3H_5O_3N$ calc.: 103.

E' solubilissimo anche a freddo nell'acqua, nell'alcool metilico ed etilico, un po' a freddo e discretamente a caldo nell'etere, pochissimo solubile anche a caldo nel benzene. La soluzione acquosa ha reazione nettamente acida. Come risulta dai valori ottenuti colla crioscopia si comporta come un non elettrolito. Reagisce immediatamente colla fenil-

(8) Questa Gazzetta, 31, II, 40 (1901).

idrazina, con la metilfenilidrazina e con la ortofenileudiammina dando gli stessi derivati ottenuti dal composto bisolfitico dell'acido acetilformidrossammico ([9]), con una soluzione di acetato di rame dà una colorazione verde-scuro-erba, aggiungendo qualche goccia di idrossido di sodio diventa bleu-violacea simile a quella della soluzione del sale sodio-ramico.

La sostanza insolubile nell'etere si scioglie a caldo nell'alcool metilico; aggiungendo dell'etere poco per volta si separa il dimero dell'acido acetilformidrossammico, il quale ricristallizzato da una miscela di alcool metilico ed etere si presenta in polvere microcristallina bianca. Fonde a 137° con vivace decomposizione.

trov. %: N 13.54.

per $C_3H_5O_3N$ calc. : 13,60.

Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 175.

per $(C_3H_5O_3N)_2$ calc.: 206.

E' solubilissimo nell'acqua, facilmente solubile a caldo nell'alcool metilico ed etilico, insolubile anche a caldo nell'etere, nella ligroina, nel benzene, nell'etere di petrolio. La sua soluzione acquosa ha reazione nettamente acida.

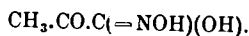
*
* *

Abbiamo ritenuto utile, per le nostre ricerche, di procurarci i dati sulla conducibilità degli acidi α-chetoformidrossammici e di alcuni loro derivati ([10]).

Le conducibilità sono state determinate a 18° con cella tipo Arrhenius per soluzioni a grande resistenza ad elettrodi di platino spugnoso, salvo per l'ossima dell'acido benzoilformidrossammico (forma α) che trasformandosi per azione del platino spugnoso, la sua conducibilità fu determinata con un'identica cella ma ad elettrodi d'oro. Trattandosi d'acidi estremamente deboli, per il calcolo della costante di dissociazione abbiamo considerato i μ_∞ secondo la regola di Ostwald. I valori delle costanti sono solo approssimati data la rilevante resistenza delle soluzioni degli acidi e sono stati calcolati in base ai valori di μ delle soluzioni 0,01 M. La conducibilità dell'acqua impiegata a 18°, era di $2,7 \times 10^{-6}$.

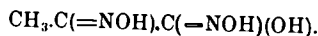
([9]) Questa Gazzetta, 53 (1923). ([10]) In un'altra Nota riferiremo sulla conducibilità dei sali dei metalli alcalini degli acidi α-chetoformidroesammici e dei loro derivati.

Acido acetilformidrosaammico.

$CH_3.CO.C(=NOH)(OH)$.

M	V	μ	
			$\mu_\infty = 359$
0,042	23,8	0,9	
0,0042	238	1,5	

([11]) $K = 4 \times 10^{-5}$

Ossima dell'acido acetilformidrossammico.

$CH_3.C(=NOH).C(=NOH)(OH)$.

M	V	μ	
			$\mu_\infty = 356$
0,1	10	0,42	
0,01	100	0,77	
0,001	1000	2,50	

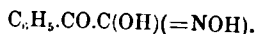
$K = 4,7 \times 10^{-6}$

Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 117 119.

per $C_3H_6O_3N_2$ calc.: 118.

Acido benzoilformidrossammico.

$C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH)$.

M	V	μ	
			$\mu_\infty = 355$
0,05	20	1,38	
0,01	100	1,89	
0,001	1000	6,29	

$K = 3 \times 10^{-5}$

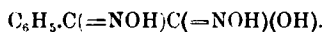
Crioscopia (solvente acqua):

trov.: P. M. 160.

per $C_8H_7O_3N$ calc.: 165.

([11]) K = 100 k.

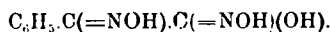
Ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma α p. f. 177°.

$C_6H_5.C(=NOH)C(=NOH)(OH).$

M	V	μ	$\mu_\infty = 354$
0,05	20	0,34	
0,01	100	0,68	
0,001	1000	1,80	
			$K = 1,9 \times 10^{-6}$

Crioscopia (solvente acqua):

	trov.:	P. M.	172.
per $C_8H_8O_3N_2$	calc.:		180.

Ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma β p. f. 189°.

$C_6H_5.C(=NOH).C(=NOH)(OH).$

M	V	μ	$\mu_\infty = 354$
0,02	50	3,4	
0,002	500	3,6	
0,0002	5000	5,00	
			$K = 9 \times 10^{-5}$

Le ricerche continuano.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1925.

de KOLOSSOWSKY Nicola. — Teoria cinetica del calore specifico delle soluzioni.

§ I. - INTRODUZIONE.

E' noto che solo in casi eccezionali si può calcolare il calore specifico di una soluzione applicando la regola dei miscugli. In generale si trovano valori superiori (soluzioni acquose di sostanze organiche), o inferiori (soluzioni di elettroliti). Numerosi sperimentatori, a cominciare da Berthelot, hanno tentato di spiegare quest'ultimo genere di anomalia ricorrendo al concetto di idratazione o, in generale, di solvatazione della sostanza disciolta, partendo dall'idea che l'acqua di idratazione abbia un calore specifico diverso da quello della massa solvente e uguale al calore specifico del ghiaccio. Tammann ([1]) vede le cose da un altro punto di vista e cerca di spiegare il fenomeno con l'aumento della pressione interna del solvente, che si manifesta all'atto della soluzione. L'anomalia che si presenta nelle soluzioni acquose di non elettroliti, non ha ancora trovato, a quanto mi consta, alcuna spiegazione soddisfacente

In una serie di memorie, gran parte delle quali è ancora in corso di pubblicazione ([2]), ho tentato di porre le basi di una teoria generale sul calore specifico delle soluzioni, seguendo la via tracciata da van't

([1]) *G. Tammann*, Z. phys. Chem., **18**, 625 (1895). ([2]) Quelques conséquences de la Théorie cinétique des gaz. Journal de chimie physique, **22**, 79 (1925).

Théorie de la chaleur spécifique des solutions. Journal de chimie physique.

Infuence de la variation du coefficient de viscosité avec la température sur la chaleur spécifique des solutions. Bull. Soc. Chim. [4] **37**, (1925).

Le travail de la viscosité et la chaleur moléculaire apparente des substances en dissolution. Journal de chimie physique.

Théorie cinétique de la chaleur spécifique des solutions. J de la Soc. phys. chimique de Russie (partie physique). (In russo).

Recherches expérimentales sur la viscosité des solutions. Bull. Soc. Chim. de Belgique, **34** (1925).

Sur la viscosité des solutions d'acide acétique. Journal de chimie physique

La chaleur moléculaire apparente et la viscosité des solutions de naphtaline dans les dissolvants organiques. Bull. Soc. chim. de Belgique.

La chaleur spécifique des systèmes ternaires. Communications sur les travaux scientifiques et techniques de la republique. Leninegrad (1925). (In russo).

Hoff e applicando alle soluzioni liquide le conseguenze della teoria cinetica dello stato gassoso. La presente memoria riassume la parte essenziale delle pubblicazioni sopraccennate e contiene pure alcuni dati sperimentali inediti.

§ 2. - Esposizione della teoria.

A base della teoria del calore specifico delle soluzioni si son supposte le 5 ipotesi seguenti:

1) *Il calore specifico di una soluzione si compone additivamente dai calori specifici di tutti i componenti del sistema.*

2) *I calori specifici delle molecole disciolte e degli ioni sono uguali a quelli che avrebbero se si trovassero allo stato di gas.*

3) *Il calore molecolare di un gas N-atomico può esprimersi con la formula:*

$$C_p = 2N + 3$$

che rappresenta una conseguenza della teoria cinetica dei gas e si verifica sperimentalmente con esattezza soddisfacente per i gas che contengono nella molecola fino a 10-15 atomi ([3]).

4) *Il passaggio di una parte del solvente allo stato di combinazione chimica con le molecole o gli ioni della sostanza disciolta è accompagnato da una certa variazione nel calore specifico.* Così, per es., quando l'acqua passa dallo stato di solvente a quello di acqua d'idratazione, il suo calore molecolare diminuisce di 12 calorie; posto che essa è di 18 calorie allo stato liquido, allo stato di combinazione deve essere di sei calorie, perchè secondo la formula $C_p = 2N + 3$ il calore molecolare della sostanza disciolta aumenta di 2 calorie per ogni atomo e ogni molecola d'acqua contiene 3 atomi.

5) *Quando si effettua l'innalzamento di temperatura di una soluzione, una certa quantità di calore è spesa a compiere il lavoro necessario a vincere la viscosità del mezzo.* Questo lavoro può essere calcolato basandosi sui dati sperimentali relativi al variare dei coefficienti d'attrito interno del solvente puro e della soluzione data, con la temperatura.

Consideriamo un caso affatto generale e supponiamo di aver a fare con una soluzione contenente μ molecole del solvente D per ogni mo-

([3]) Journal de chimie physique, **22**, 79 (1925).

lecola del corpo disciolto S. Ammettiamo che questo corpo disciolto sia parzialmente dissociato elettroliticamente in i ioni $S_1, S_2, \ldots S_i$ e sia γ il grado di dissociazione. Inoltre la parte non dissociata si trovi invece associata in molecole di peso molecolare α volte più grande (essendo α il grado di associazione) e, finalmente, le molecole normali e gli ioni possono essere combinati chimicamente a un certo numero $\nu, \nu_1, \nu_2, \ldots \nu_i$ di molecole di solvente. Si avrà allora un sistema, che può rappresentarsi con la formula chimica:

$$\frac{1-\gamma}{\alpha}(S+\nu D)_\alpha + \gamma[(S_1+\nu_1 D) + (S_2+\nu_2 D) + \ldots + (S_i+\nu_i D)] + (\mu-\nu)D$$

Se ora designamo con M ed m i pesi molecolari della sostanza disciolta e del solvente e con $n, n_1, n_2, \ldots n_i$ il uumero d'atomi contenuto nella molecola S e negli ioni $S_1, S_2, \ldots S_i$ con x il numero di atomi in ogni molecola di solvente e con c il suo calore specifico, si avrà che le quantità di calore necessarie per elevare di 1° la temperatura di ciascun componente del sistema, saranno $Q, q, q_1, q_2 \ldots q_i$. espresse dalle grandezze seguenti:

Natura del costituente il sistema	Numero d'atomi dalla molecola	QUANTITÀ DI CALORE
D	x	$Q = (\mu - \nu)mc$
$\frac{1}{\alpha}(S+\nu D)_\alpha$	$(n + x\nu)\alpha$	$q = \frac{1}{\alpha}(1-\gamma)[2(n + x\nu)\alpha + 3]$
$S_1 + \nu_1 D$	$n_1 + x\nu_1$	$q_1 = \gamma[2(n_1 + x\nu_1) + 3]$
$S_2 + \nu_2 D$	$n_2 + x\nu_2$	$q_2 = \gamma[2(n_2 + x\nu_2) + 3]$
. . . .	. . . .	. . . .
$S_i + \nu_i D$	$n_i + x\nu_i$	$q_i = \gamma[2(n_i + x\nu_i) + 3)$

TOTALE . . . . . . $\Sigma q = Q + q + q_1 + q_2 + \ldots + q_i$

Sommando e tenendo conto che:

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_i = n$$
$$\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_i = \nu$$

troviamo:

$$\Sigma q = \mu mc + 2n + 3\left(\frac{1-\gamma}{\alpha} + i\gamma\right) - (mc - 2x)\nu$$

e, visto che il peso totale della soluzione è uguale a $\mu m + M$, otterremo per k, calore specifico della soluzione, l'espressione seguente:

$$k = \frac{\mu mc + 2n + 3\left(\frac{1-\gamma}{\alpha} + i\gamma\right) - (me - 2x)\nu}{\mu m + M} + AW \qquad (2)$$

dove l'ultimo termine AW rappresenta il calore equivalente al lavoro W necessario a vincere la viscosità della soluzione per l'elevarsi della temperatura di 1°. Al fine di determinare questo lavoro noi ci lasciamo guidare dalle seguenti considerazioni.

Allorchè si tratta di un sistema gassoso, le cui molecole si muovono nel vuoto assoluto, l'attrito interno ha la sua causa nell'azione mutua fra le molecole stesse. In una soluzione il fenomeno si complica considerevolmente, perchè l'attrito interno in una soluzione rappresenta la somma delle azioni reciproche tra le molecole del solvente, tra quelle del corpo disciolto e tra quelle di specie diversa. Ma le due prime azioni sono già comprese nell'espressioni che dànno le quantità di calore necessario per elevare di 1° la temperatura del solvente e del corpo disciolto. Non ci resta dunque da determinare che il calore d'attrito tra le molecole di specie diversa. Se l'attrito fra molecole del corpo soluto e quelle del solvente fosse nullo, la viscosità della soluzione sarebbe uguale a quella del solvente puro; ciò che non è. Ed allora la differenza tra la viscosità del solvente e quella della soluzione rappresenta appunto l'azione mutua fra queste due specie di molecole diverse.

Se poniamo η_0 il valore della viscosità del solvente puro ed η quello della soluzione studiata si avrà che la derivata:

$$\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

rappresenterà la variazione avvenuta nella differenza dei coefficienti d'attrito interno del solvente e della soluzione per l'elevarsi di 1° nella temperatura del sistema. Se tale derivata è positiva, una certa quantità di lavoro W dev'essere spesa, durante l'elevarsi della temperatura, per vincere la viscosità del mezzo ed allora il calore specifico sperimentale della soluzione dovrà essere più grande di quello calcolato col mezzo di quelle formule che di questo lavoro non tengono conto. E questo sarà il caso delle soluzioni acquose di sostanze organiche.

Per il caso inverso (derivata negativa) il calore specifico sperimentale sarà minore di quello calcolato. E solo nel caso particolare di una derivata eguale a zero, si potrà calcolare il calore specifico della soluzione mediante formule che trascurano il valore della viscosità.

Da queste considerazioni risulta evidente che il lavoro della viscosità dev'esser funzione della derivata:

$$\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

E poichè le dimensioni del lavoro sono date da:

$$[W] = [L]^2[M][T]^{-2}$$

e quelle del coefficiente d'attrito interno, da:

$$[\eta] = [L]^{-1}[M][T]^{-1}$$

possiamo scrivere:

$$[W] = [L]^2 \times \frac{[L]}{[T]} \times [\eta]$$

In base a questa relazione noi ammettiamo che il lavoro della viscosità sia uguale al prodotto della variazione della viscosità con la temperatura:

$$\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

per la superficie σ d'attrito e per la velocità u di spostamento reciproco di due strati limitrofi, vale a dire:

$$W = \sigma u \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

Per calcolare questo lavoro d'attrito tra le molecole del soluto e quelle del solvente, consideriamo 1 cc. della soluzione contenuta in un recipiente di forma cubica, avente 1 cm. di lato. Questo volume conterrà evidentemente:

$$\frac{\mathfrak{N}\delta}{m}$$

molecole di solvente, essendo m il suo peso molecolare, δ la sua densità e $\mathfrak{N}$ la costante d'Avogadro. Tale espressione è esatta solo per

le soluzioni diluite, per le quali si può supporre che l'unità di volume contenga lo stesso numero di molecole di solvente che si avrebbe se il solvente fosse puro.

Se ammettiamo che a un dato momento tutte le molecole del solvente si trovino in riposo e siano ripartite uniformemente nello spazio per un certo numero di strati sovrapposti, ciascuno dello spessore di una molecola, potremo facilmente calcolare il numero di questi strati, e la loro superficie totale. Infatti il numero degli strati perpendicolari ad uno degli assi del sistema di coordinate rettangolari sarà uguale a:

$$\sqrt[3]{\frac{\mathfrak{M}\mathfrak{z}}{m}}$$

e poichè la superficie di ogni strato è di 1 cm^2, la loro superficie totale, contata sui due lati di ogni strato e nelle tre direzioni spaziali, sarà:

$$6\sqrt[3]{\frac{\mathfrak{M}\mathfrak{z}}{m}}\ cm^2$$

Noi supponiamo inoltre che le molecole del corpo disciolto si spostino rispetto agli strati immobili del solvente e precisamente che in ogni direzione si sposti $1/3$ del loro numero totale. Di conseguenza la superficie reale d'attrito per tutte le molecole sarà evidentemente uguale a:

$$\sigma = 2\sqrt[3]{\frac{\mathfrak{M}\mathfrak{z}}{m}}\ cm^2.$$

Per ciò che riguarda la velocità di spostamento delle molecole disciolte, si può supporla uguale alla più probabile velocità di traslazione delle molecole d'un gas, che dalla teoria cinetica risulta:

$$u = 0{,}8165\sqrt{\frac{3gRT}{M}} = 0{,}8165\sqrt{\frac{3 \times 981 \times 84800\,T}{M}} = 12900\sqrt{\frac{T}{M}}\ \frac{cm.}{sec.}$$

dove T è la temperatura assoluta ed M il peso molecolare della sostanza disciolta.

Finalmente, per le soluzioni diluite si può ammettere che la grandezza della derivata:

$$\frac{d}{dT}(\gamma_{l_0} - \gamma_l)$$

sia direttamente proporzionale alla concentrazione p della soluzione e sia una funzione lineare della temperatura. Allora, designando con:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

il valore della derivata in questione, per una soluzione all'1 % di sostanza disciolta, il lavoro della viscosità potrà essere rappresentato dall'equazione seguente:

$$W = 25800 \sqrt[3]{\frac{\mathfrak{N}\varepsilon}{m}} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \frac{p}{100} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) \text{ ergs}$$

Ma la concentrazione percentuale p è legata al grado di diluizione μ della soluzione, mediante la relazione:

$$p = \frac{100\,M}{\mu m + M};$$

inoltre:

$$\sqrt[3]{\mathfrak{N}} = \sqrt[3]{0{,}606 \times 10^{24}} = 0{,}85 \times 10^{8}$$

e finalmente se vogliamo esprimere il lavoro in calorie dobbiamo moltiplicare tutto per l'equivalente termico del lavoro:

$$A = 0{,}239 \times 10^{-7} \text{ grammo-calorie.}$$

D'onde, per sostituzione e moltiplicazione avremo:

$$AW = \frac{52400\sqrt{MT}\sqrt[3]{\frac{\varepsilon}{m}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)}{\mu m + M} \text{ calorie}$$

e introducendo questa espressione nella formula:

$$K = \frac{\mu mc + 2n + 3\left(\frac{1-\gamma}{\alpha} + i\gamma\right) - (mc - 2x\nu + }{\mu m + M}$$

$$+ \frac{52400\sqrt{MT}\sqrt[3]{\frac{\varepsilon}{m}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)}{\mu m + M} \qquad (3)$$

la grandezza:

$$C = 2n + 3\left(\frac{1-\gamma}{\alpha} + i\gamma\right) - (mc - 2x)\nu +$$

$$+ 52400\sqrt{MT}\sqrt[3]{\frac{\delta}{m}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) \qquad (4)$$

rappresenterà il *calore molecolare apparente della sostanza allo stato disciolto.* D'ora innanzi la chiameremo *calore molecolare apparente teorico;* mentre il *calore molecolare apparente sperimentale* potrà essere dedotto dall'equazione:

$$k' = \frac{\mu mc + C'}{m + M} \qquad (5)$$

in cui k' rappresenta il calore specifico della soluzione misurato direttamente al calorimetro.

In una delle memorie sopra citate ([1]) ho mostrato che la regola di J. Thomsen, relativa ai calori specifici delle soluzioni diluite di elettroliti, le regolarità osservate da Magie sulle soluzioni di sostanze organiche e finalmente la formula di Mathias non presentano altro che dei casi particolari della relazione generale data dalla formula.

Ma ora affronteremo la verifica sperimentale delle formule (3) e (4); sarà bene tuttavia far conoscere il modo seguito nel calcolo per determinare la derivata:

$$\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta).$$

§ 3. - Calcolo della derivata $\frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$.

Con numerosi esempi ho dimostrato che, se ci si tiene nell'ambito della temperatura ordinaria (cioè tra 10° e 30° circa), la variazione della viscosità di un liquido in funzione della temperatura *t* può esser espressa molto esattamente con la formula d'interpolazione del tipo:

$$\eta_0 = \alpha_0 - \beta_0 t + \gamma_0 t^2$$

([1]) **Il lavoro della viscosità e il calore molecolare apparente delle sostanze in soluzione.**

in cui α_0, β_0 e γ_0 sono coefficienti numerici. In maniera identica, la viscosità di una soluzione a p % di soluto, sarà data dalla formula:

$$\eta = \alpha - \beta t + \gamma t^2$$

E di conseguenza:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) = \frac{\beta - \beta_0}{p} - 2\frac{\gamma - \gamma_0}{p} t. \qquad (6)$$

I coefficienti α_0, β_0 e γ_0, per dei solventi puri studiati fin'ora, hanno i valori numerici seguenti:

TABELLA I.

Solvente	α_0	β_0	γ_0
Acqua	0,01688	0,000433	0,00000460
Benzene	0,00896	0,000142	0,00000102
Toluene	0,00772	0,000112	0,00000098
Cloroformio . . .	0,00706	0,0000781	0,00000051
Tetracloruro di carbonio .	0,01329	0.000210	0,00000164

Perciò se si è determinata la formula d'interpolazione che esprime la variazione, con la temperatura, delle viscosità nella soluzione studiata, si è in grado di calcolare facilmente la grandezza corrispondente della derivata:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)$$

e di conseguenza si hanno tutti i dati necessari per il calcolo del termine:

$$52400 \, T^{-} \sqrt[3]{\frac{\delta}{m}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta).$$

Difatti la tavola seguente contiene i valori numerici del prodotto:

$$52400 \, T^{-} \sqrt[3]{\frac{\delta}{m}}$$

per i cinque solventi sopra nominati e per la temperatura ordinaria di 18°; vale a dire per T=291°. Per amore di semplicità designeremo in appresso tale prodotto con la lettera F.

TABELLA II.

Solvente	m	δ_4^{18}	$52400\sqrt{T}\sqrt[3]{\frac{\delta}{m}} = F$
Acqua	18	0.9986	0,34 × 10^6
Benzene	78	0,8757	0,20 × 10^6
Toluene	92	0,8679	0,18 × 10^6
Cloroformio . . .	119,4	1,4926	0,21 × 10^6
Tetracloruro di carbonio .	153,8	1,5979	0,20 × 10^6

SPERIMENTALE DELLA VISCOSITÀ DELLE SOLUZIONI.

Tutte le misure di viscosità delle soluzioni furono eseguite col metodo ordinario, in un viscosimetro di Ostwald. Per le modalità sperimentali ed i particolari inerenti rimandiamo il lettore alle due memorie pubblicate nel Bull. della Soc. Chim. Belga. Ci limiteremo qui a riprodurre esclusivamente i dati numerici ottenuti, che sono espressi con formule d'interpolazione del tipo:

$$\eta = \alpha - \beta t + \gamma t^2.$$

I valori dei coefficienti α, β e γ per le differenti soluzioni studiate sono riuniti nella tabella III. Queste formule esprimono in generale i risultati immediati dell'esperienza con un'esattezza di 0,1 o 0,2 %, e solo in casi eccezionali le differenze fra calcolo ed esperienza giungono a 0,5 o 0,6 %.

§ 5. – VERIFICA SPERIMENTALE DELLA TEORIA.

Siccome il calore molecolare apparente C' delle sostanze organiche in soluzione è indipendente dalla concentrazione, per verificare le conseguenze della teoria esposta è più semplice confrontare, anzichè i calori specifici delle soluzioni, i valori sperimentali e teorici dei calori molecolari apparenti.

TABELLA III.

CORPI DISCIOLTI	Solvente	Conc. %	Validità della formola	$\alpha . 10^5$	$\beta . 10^6$	$\gamma . 10^6$
Naftalina . . .	C_6H_6	2,593	10° a 32°	934	153	114
» . . .	»	9,150	13° a 33°	979	149	89
» . . .	C_7H_8	2,546	11° a 31°	785	112	98
» . . .	»	10,870	7° a 31°	854	123	100
» . . .	$CHCl_3$	7,515	6° a 22°	768	105	109
» . . .	CCl_4	7,419	15° a 32°	1422	225	166
Acido ossalico . .	H_2O	4,49	16° a 31°	1890	520	600
Acido acetico. . .	»	9,22	11° a 31°	2105	604	712
» . . .	»	9,95	12° a 31°	2120	600	701
» . . .	»	10,58	12° a 31°	2139	600	682
Acido tricloroacetico .	»	4,27	13° a 30°	1753	396	342
» .	»	8.48	11° a 30°	2193	649	793
» .	»	16,09	9° a 31°	2706	839	1050
» .	»	24.31	9° a 29°	3112	873	900
NaCl	»	10,00	10° a 31°	2020	566	701
Na_2CO_3	»	2,86	12° a 27°	1958	521	576
»	»	5,56	14° a 32°	2230	576	600
»	»	10,00	13° a 30°	3100	880	1000
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ . . .	»	7,70	15° a 31°	1935	497	522
» . . .	»	22,60	15° a 30°	2860	866	1040
$K_2Al_2(SO_4)_4$ . . .	»	6.30	17° a 34°	2416	693	794
$(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4$ . .	»	5,80	19° a 29°	2341	645	722
$ZnSO_4$	»	4.288	13° a 32°	1987	521	560
»	»	8 224	6° a 30°	2441	709	860
»	»	15,317	15° a 31°	3615	1052	1210

Se poniamo che il grado di associazione sia $\alpha = 1$, il grado di dissociazione $\gamma = 0$, la formula (4) ci dà, per la temperatura di 18°:

$$C = 2n + 3 - (mc - 2x)\nu + F\sqrt{M} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) \qquad (7)$$

E se mettiamo come solvente l'acqua, avremo: $m = 18$; $c = 1$; $x = 3$ ed $F = 0,34 \times 10^6$ e di conseguenza:

$$C = 2n + 3 - 12\nu + 0,34\sqrt{M} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) \cdot 10^6 \qquad (8)$$

Ho dimostrato in altro luogo [5] che l'associazione e la dissociazione elettrolitica della sostanza disciolta hanno un'influenza piccolissima sul

[5] Théorie de la chaleur spécifique des solutions. Journal de la Societé physico-chimique de Russie (partie physique) (1925).

calore specifico della soluzione e, di conseguenza, per tutti gli elettroliti si può porre $\gamma=1$. Per cui il calore molecolare apparente d'un elettrolita in soluzione acquosa può esprimersi con la formula:

$$C = 2n + 3i + 12\nu + 0,34\sqrt{M} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta) \cdot 10^6 \qquad (9)$$

Nelle tavole seguenti sono paragonati tra loro i calori molecolari apparenti teorici, trovati con una delle formule (7), (8) o (9) e i valori relativi calcolati con la formula (5) dai calori specifici sperimentali delle soluzioni. La tabella IV, contiene i dati relativi a sostanze per le quali si deve ammettere un grado di solvatazione $\nu=0$. Nella tabella V si sono riunite tutte le altre sostanze, per le quali si manifesta accordo soddisfacente tra la teoria e l'esperienza, attribuendo a ν un valore numerico positivo qualunque.

L'esame di queste due tabelle dimostra che in un gran numero di casi (Tab. IV) le formule teoriche, le quali tengono conto del lavoro della viscosità, esprimono bene i risultati delle misure sperimentali sui calori specifici delle soluzioni, senza l'intervento della solvatazione e dell'idratazione del soluto. In altri casi (Tab. V) è invece necessario far intervenire la solvatazione per ottenere un accordo soddisfacente fra teoria ed esperienza. Senza fermare la nostra attenzione sulle sostanze che appariscono poco idratate, vale la pena di considerare il grado d'idratazione del carbonato sodico, che, secondo i dati sperimentali di Marignac, sarebbe eptaidratato e secondo quelli di Thomsen decaidratato in soluzione. Questi numeri mostrano da un lato, una certa corrispondenza fra questi valori di ν e il numero delle molecole di acqua contenute negl'idrati cristallini solidi $Na_2CO_3.7H_2O$ e $Na_2CO_3.10H_2O$, e d'altra parte mettono in evidenza l'insufficienza dei dati attuali sulle grandezze dei calori specifici per la determinazione esatta dello stato d'idratazione delle molecole e degli ioni in soluzione. È evidente che le eventuali inesattezze nelle determinazioni dell'attrito interno dei liquidi hanno pure una certa influenza sulla grandezza del calore specifico apparente calcolato ed io stesso ho dimostrato in altro luogo [17] che tale influenza può essere qualche volta piuttosto considerevole.

[17] **Sur la viscosité des solutions d'acide acétique. Journal de chimie physique (1925).**

TABELLA IV.

CORPI DISCIOLTI	Solvente	M	n	$\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT} (\eta_0 - \eta) 10^6$	AUTORI	Diluizioni μ	C teor.	C' sper.	AUTORI
Naftalina	C_6H_6	128	18	2,7	Kolossowsky	54	45	36	Cari Forch [5]
»	»	»	»	1,3	»	16	42	41	»
»	C_7H_8	»	»	0	»	53	39	44	»
»	»	»	»	0,9	»	11	41	45	»
»	$CHCl_3$	»	»	0.8	»	11–14	41	45	»
»	CCl_4	»	»	1,9	»	—	43	44	Media calcolata
Alcool metilico . . .	H_2O	32	6	10	Dunstan e Thole [6]	16–34	34	34	Doroschewsky e Rakowsky [7]
»	»	»	»	»	»	»	34	31	Bose [8]
Destrosio	»	180	24	7,7	Powell [9]	100–300	86	80	Magie [10]
Saccarosio	»	342	45	9	Hosking [11]	25–400	150	151	Magie, Marignac, Kolossowsky
Acido ossalico . . .	»	90	8	0	Kolossowsky	50–100	21	25	Marignac [12]
Acido acetico	»	60	8	8,3	»	25–100	41	37	»
Acido tricloracetico . .	»	113	8	14,1	»	50–200	83	77	Fuchs [13]
Acido formico . . .	»	46	5	2,4	Davis e Jones [14]	100-200	19	17	»

(6) *G. Forch*, Annalen der Physik, [4] **12**, 202 (1903). (7) *Dunstan* e *Thole*, Journ. Chem. Soc., **93**, 561 (1908) e **95**, 1556 (1909). (8) *Doroschewsky* e *Rakowsky*, Journ. Soc. Phys. Chim. de Russie, **41**, (p. chim.), 964 (1909). (9) *Bose* Zeit. phys. Chemie, **58** 585, (1907). (10) *Powell*, Journ. Chem. Soc. London, **105**, 2 (1914); Tables annuelles des constantes, **4**, 75. (11) *Magie* Phys. Rewiew, **9**, 65 (1899); **13**, 91 (1901); **14**, 193 (1902); 17, 105 (1903) e **25**, 171 (1907). (12) *Hosking*, Phil. Mag., (5), **49**, 274 (1900). (13) *Marignac* Oeuvres complètes, publiées par E. Ador, **2**, 624-628. (14) Recueil de constantes physique, p. 316-318 (1913). (15) *Davis* e *Jones*, Journ. Amer. Chem. Soc., **37**, 1196 e 2638 (1915).

TABELLA V. — **Soluzioni acquose.**

CORPI DISCIOLTI	M	n	$\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT}(\eta_0 - \eta)10^6$	AUTORI	Diluizioni μ	ν	C trov.	C' sper.	AUTORI
Alcool etilico	46	9	20	Dunstan e Thole [15]	12-300	1	55	56	Dorosohewsky e Kokowoski e Bose [15]
Alcool propilico . . .	60	12	25	»	19-63	1	81	81	Magie [15]
Levulosio	180	24	13	Powel [15]	200-400	2	86	89	Marignac [15]
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	325	15	7,1	Kolossowsky	50-100	1	70	71	»
»	»	»	4,5	»	200	1	55	58	Thomsen [16]
Na_2CO_3	106	6	16,2	»	200	10	-58	-50	Marignac [15]
»	»	»	11,8	»	»	7	-22	-11	»
»	»	»	13,9	»	100	7	-14	-22	»
»	»	»	19,3	»	50	7	5	1	»

(15) L. c. (16) *Thomsen*, Systematische Durchführung thermochemischer, Untersuchungen. Stuttgart, 110-115 (1906).

Tuttavia mi sembra che resti dimostrato in modo incontestabile che il calore specifico di una soluzione si compone del calore speso per elevare la temperatura, di quello che viene trasformato in calore esterno e finalmente di quello corrispondente al lavoro interno (lavoro di attrito o di viscosità).

Le stesse conclusioni devono potersi applicare al calore specifico dei corpi puri; però in questo caso è più difficile calcolare il lavoro della viscosità, perchè la teoria cinetica dei gas non ci può essere di aiuto. Di tale questione io mi occupo da un pezzo, ma finora non ho potuto ottenere alcun risultato positivo.

Nel chiudere questa relazione mi è veramente gradito ringraziare qui il Prof. B. L. Vanzetti, dell'Università di Cagliari, prima di tutto di aver voluto incaricarsi gentilmente della traduzione e della pubblicazione di questa memoria in italiano e poi, sopratutto, per aver provocato occasionalmente questo lavoro. Infatti, avendomi egli richieste alcune informazioni su certe mie vecchie ricerche calorimetriche, mi obbligò a frugare tra pubblicazioni che risalivano specialmente al periodo rivoluzionario ed è proprio là che io scovai il germe delle idee, che servirono di fondamento alla teoria esposta. Egli mi ha risvegliato da una specie di letargo, nel quale ero caduto in seguito all'assoluto isolamento col mondo esteriore [18].

St. Pietroburgo, 4 Maggio 1925.

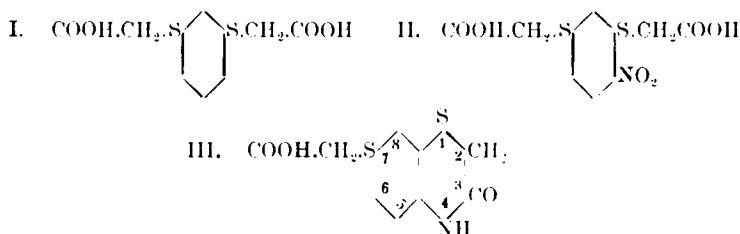
[18] **Ben contento d'essere stato la causa impensata di un tale risveglio e di avar dato occasione — ad un cultore così autorevole in questo campo — ad una ripresa proficua di studio e di lavoro.**

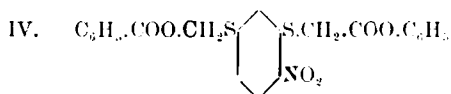
B. L. Vanzetti.

FINZI C. e PAGLIARI Erminia. — Derivati tiazinici dell'acido nitro 2-4-fenilditioglicolico. Nota II.

Per nitrazione dell'acido tioresorcindiacetico I era stato ottenuto da uno di noi (1) un nitroderivato II, nel quale la posizione del nitrogruppo fu stabilita con lo studio del suo prodotto di riduzione: si era cioè ottenuto un derivato tiazinico III con la chiusura del nucleo tra l'aminogruppo e il carbossile, ciò che dimostrava come il nitrogruppo entrasse nella posizione orto rispetto ad uno degli altri due sostituenti:

I. $COOH.CH_2.S$ — C_6H_4 — $S.CH_2.COOH$ II. $COOH.CH_2.S$ — C_6H_3 — $S.CH_2.COOH$ (NO_2)

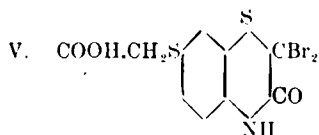
III. $COOH.CH_2.S$ — [nucleo: S (1), CH_2 (2), CO (3), NH (4), 5, 6, 7, 8]

La formazione del nucleo tiazinico avviene con grande facilità già durante la riduzione del nitroderivato e i tentativi fatti per ottenere l'acido aminotioresorcindiacetico riuscirono infruttuosi: anche partendo dall'estere fenilico IV del nitro acido:

IV. $C_6H_5.COO.CH_2S$ — C_6H_3 — $S.CH_2.COO.C_6H_5$ (NO_2)

non si ha riduzione, oppure il composto si saponifica durante la riduzione stessa e come prodotto finale si ottiene sempre l'acido benzochetodiidro 1-4-tiazin, 7-tioglicolico III.

In questi composti (benzochetodiidrotiazine) gli atomi di idrogeno del gruppo metilenico nucleare sono facilmente sostituibili con alogeni (2) per formare alogeno-derivati che si prestano a svariate reazioni di scam-

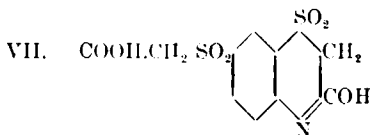
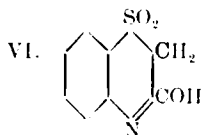
(1) Questa Gazzetta, 48, II, 118 (1918). (2) Ber., 56, 578 e 1415 (1923).

bio. Nel nostro caso la difficoltà di ottenere tali alogeno-derivati sta nella quasi insolubilità a freddo dell'acido chetotiazintioglicolico nei comuni solventi usati nelle alogenazioni, ed operando a caldo avviene facilmente la decomposizione dell'alogeno-derivato. Anche la clorurazione eseguita secondo il metodo di Zahn ([3]) sospendendo cioè l'acido chetotiazintioglicolico in nitrobenzolo e aggiungendo cloruro di solforile, riesce solo parzialmente, e si ottiene una miscela di prodotti dalla quale riesce difficile separare il cloroderivato data la sua facile reattività. Lasciando raffreddare opportunamente una soluzione acetica della chetotiazina e addizionando bromo prima che la chetotiazina cristallizzi dal solvente, siamo riusciti ad ottenere un dibromoderivato V abbastanza puro:

V. $COOH.CH_2S$ — S — CBr_2 — CO — NH

il quale perde facilmente l'alogeno sia lasciando a sè la sua soluzione alcoolica, sia riscaldando con acido acetico o con soluzioni alcaline diluite.

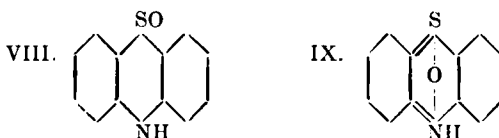
Ma la reattività dell'idrogeno metilenico dell'anello tiazinico si rende più evidente nel corrispondente solfone; e come per il solfone VI della benzochetodiidro 1-4-tiazina che Claasz indica col nome di solfazone ([4]) così anche per quello VII del nostro acido benzochetodiidrotiazintioglicolico, per il quale fu già adottata la designazione di acido solfazon-7 solfonacetico ([5]), si è constatato com'esso si presti a reazioni di copulazione con diazoderivati formando azocoloranti:

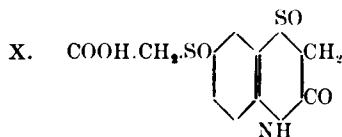
VI. SO_2 — CH_2 — COH — N

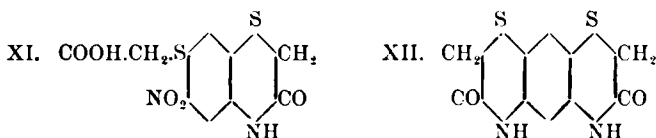
VII. $COOH.CH_2\,SO_2$ — SO_2 — CH_2 — COH — N

Ma anche lo studio dei solfossidi di queste chetodiidrotiazine, dei quali non abbiamo trovato descritto nella letteratura alcun rappresentante, poteva riuscire interessante per quanto riguarda l'influenza che

([3]) Ber., 56, 578 e 1415 (1923). ([4]) Ber., 45, 747 (1912). ([5]) Questa Gazzetta, loc. cit.

hanno gli aggruppamenti o i legami sul potere colorante della sostanza. E' noto infatti che mentre il potere colorante dell'indaco e del tioindaco veniva attribuito al comune cromotoro —CO.C:C.CO—, questa indicazione non ebbe più valore quando Claasz ([6]) osservò che il tionilindaco ottenuto sostituendo i due gruppi carbonilici dell'indaco con due gruppi tionilici, composto che quindi non conteneva più il gruppo cromoforo dell'indaco, possedeva lo stesso un intenso colore. Barnett e Smiles ([7]) a loro volta riuscirono a trasformare il solfossido incoloro VIII della tiodifenilammina, nell'isomero IX intensamente colorato.

VIII. SO / NH   IX. S / O / NH

Queste osservazioni hanno portato alla conclusione che il potere colorante era dovuto al legame chinonico e non all'aggruppamento caratteristico del composto. Ora nel solfossido dell'acido chetotiazintioglicolico X non fu notato alcun comportamento chinoide per quanto ne esistesse la possibilità:

X. $COOH.CH_2.SO$ — SO — CH_2 — CO — NH

Per nitrazione dell'acido chetotiazintioglicolico si ottiene un mononitroderivato XI; anche in questo caso il nitrogruppo entra in orto rispetto al gruppo tioglicolico e il prodotto di riduzione che si ottiene non è l'aminoacido corrispondente, ma la sua anidride interna, la benzo bis-chetodiidrotiazina XII:

XI. $COOH.CH_2.S$ — NO_2 — S — CH_2 — CO — NH   XII. CH_2 — CO — S — S — NH — NH — CH_2 — CO

([6]) Ber., **45**, 1015 (1912). ([7]) Chem. Zentr., **34**, 2, 1600 (1910).

Il solfossido e il solfone di questa dichetotiazina non si possono ottenere per ossidazione della corrispondente tiazina, poichè con vari ossidanti si nota un imbrunimento della sostanza, l'anello tiazinico si rompe e si formano prodotti di decomposizione vari che non furono isolati; e nemmeno si possono ottenere nitrando il solfossido e il solfone dell'acido chetotiazintioacetico i quali per trattamento con HNO_3 concentrato o con miscuglio sollonitrico non lasciano separare alcun nitroderivato. Analoghe difficoltà si incontrano nella preparazione nei prodotti d'ossidazione dell'acido chetotiazintioacetico che non si può ossidare direttamente perchè si ha la rottura del nucleo tiazinico.

Le due vie che potevano permettere di ottenere quei prodotti erano:

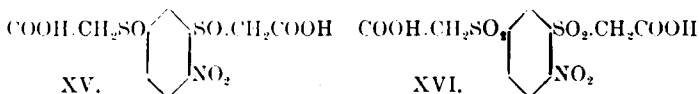
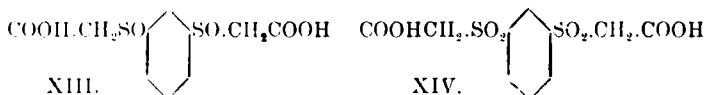
1) nitrazione del solfossido XIII e del solfone XIV dell'acido tioresorcindiacetico e riduzione dei nitroderivati;

2) ossidazione dell'acido nitrotioresorcindiacetico e successiva riduzione dei due prodotti di ossidazione XV e XVI:

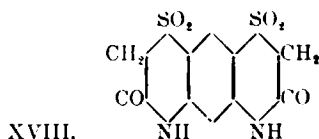
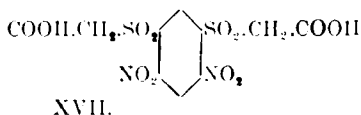
XIII. $COOH.CH_2.SO$—C_6H_4—$SO.CH_2COOH$

XIV. $COOHCH_2.SO_2$—C_6H_4—$SO_2.CH_2.COOH$

XV. $COOH.CH_2.SO$—$C_6H_3(NO_2)$—$SO.CH_2COOH$

XVI. $COOH.CH_2SO_2$—$C_6H_3(NO_2)$—$SO_2.CH_2COOH$

Il solfossido e solfone XIII e XIV ottenuti per ossidazione dell'acido tioresorcindiacetico furono descritti ([8]) come sostanze bianche non cristallizzabili; ora invece ci riuscì di ottenere il solfone XIV ben cristallizzato con una molecola di acqua di cristallizzazione: sottoposto alla nitrazione abbiamo costantemente ottenuto un binitroderivato XVII; operando con quantità equimolecolari di solfone e di acido nitrico si ottiene il prodotto inalterato. Non siamo riusciti ad ottenere il prodotto di riduzione del binitroderivato che rappresenterebbe probabilmente l'interessante disolfazone XVIII:

XVII. $COOH.CH_2.SO_2$—$C_6H_2(NO_2)_2$—$SO_2.CH_2.COOH$

XVIII. (anelli: SO_2, CH_2, CO, NH — SO_2, CH_2, CO, NH)

([8]) Questa Gazzetta, **44**, I. 584 (1914).

L'ossidazione invece dell'acido nitrotioresorcindiacetico mediante l'acqua ossigenata in soluzione acetica, conduce con facilità al corrispondente solfossido XV che per riduzione dà la solfossitiazina X, e con maggiore difficoltà al solfone XVI che per riduzione forma l'acido solfazonsolfonacetico VII, già brevemente descritto in altra nota ([9]).

Rispetto al comportamento di queste chetotiazine verso i diazoderivati resta confermato che soltanto il solfonderivato, e cioè l'acido solfazonsolfonacetico VII può copulare, mentre nè la chetotioazina III, nè il suo solfossido X permettono tali reazioni.

PARTE SPERIMENTALE.

Nitro 2-4 fenilditioacetato di fenile (Form. IV).

L'eterificazione dell'acido nitrotioresorcindiacetico la cui preparazione fu descritta nella 1. nota ([10]) venne compiuta con fenolo in presenza di ossicloruro di fosforo.

Gr. 2 di acido nitrotioresorcindiacetico finemente macinati si impastano con un egual peso di fenolo e la massa introdotta in una bevuta viene addizionata di gr. 3 di ossicloruro di fosforo e riscaldata in bagno d'olio a 105-110°. La miscela assume dapprima una colorazione verdastra, poi dopo quasi un'ora e mezzo di riscaldamento si trasforma ad un tratto in una massa densa, bruna: questa, versata in acqua, si rapprende in una sostanza solida che si raccoglie e si lava, prima con soluzione di carbonato di sodio, poi con acqua. La sostanza che contiene ancora del fenolo che non ha reagito si fa bollire con etere di petrolio; il residuo che è pastoso si lascia indurire all'aria, e si cristallizza dall'etere acetico. L'etere fenico si separa come sostanza giallo-chiara, punto fusione 96-98°.

Una determinazione d'azoto diede:

trov. %: N 3,27.

per $C_{22}H_{17}O_6NS_2$ calc. : 3,08.

La sostanza è solubile nell'alcool e nell'acido acetico, ma da questi solventi non si può ottenere ben cristallizzata: cristallizza invece abbastanza bene, oltre che dall'etere acetico, anche dal benzolo.

La preparazione del nitro-etere, fu specialmente eseguita con lo scopo di poterne ottenere il corrispondente aminoderivato. Ma i vari

([9]) Questa Gazzetta. 48, II, 120 (1918). ([10]) Questa Gazzetta. 48, II, 118 (1918).

processi di riduzione applicati, o ridiedero il prodotto inalterato, oppure producevano la contemporanea saponificazione dell'etere e immediata chiusura del nucleo formando cioè l'acido chetotiazintioacetico (form. III).

Acido m-fenilendisolfonacetico (Form. XIV).

Il sale sodio di questo composto fu già descritto da Troeger e Meine [11] che l'ottennero per azione dell'etere metilico dell'acido cloroacetico sul sale potassico dell'acido metafenilendisolfinico e successiva saponificazione. Ora siamo riusciti ad ottenere l'acido cristallizzato per ossidazione con acqua ossigenata dell'acido tioresorcindiacetico. Gr. 2 di acido tioresorcindiacetico sciolti in 10 cmc. di acido acetico glaciale si addizionano di 5 6 cmc. di H_2O_2 al 30 $^0/_0$ e si riscaldano a b.m. per qualche tempo. Si distilla poi parte del solvente e, lasciando in riposo la soluzione, cristallizza il solfone che si purifica, facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente. Così ottenuto si presenta in piccoli cristallini bianchi che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione. Riscaldati in bagno d'olio a 115^0 fondono nell'acqua di cristallizzazione, poi solidificano per fondere a 187^0. Può separarsi dall'acido nitrico concentrato in grossi cristalli prismatici che fondono soltanto a 187^0 perchè non contengono acqua di cristallizzazione, come pure soltanto a 187^0 fondono i cristalli essicati in stufa ed aria.

L'analisi del prodotto diede questi risultati:

Acqua di cristallizzazione:

trov. $^0/_0$: I 5,42; II 5,55.

per $C_{10}H_{10}O_8S_2 + H_2O$ calc. : 5,29.

Combustione del prodotto anidro:

trov. $^0/_0$: C 37,22; H 3,32.

per $C_{10}H_{10}O_8S_2$ calc. : 37,27; 3,10.

Acido nitro 2-4 fenildisolfossiacetico (Form. XV).

Gr. 2 di acido nitrotioresorcindiacetico si sciolgono a caldo in 10 cmc. di acido acetico glaciale; si lascia raffreddare alquanto la soluzione e vi si aggiungono 3-4 cmc. di acqua ossigenata concentrata (notevole eccesso sul teorico): la soluzione gialla tenuta a mite calore 50^0-60^0, per alcune ore scolorisce notevolmente; evaporando una parte

[11] Chem. Zentr., 27, 2, 1171 (1903).

dell'acido acetico e lasciando raffreddare si separa il solfossido che ricristallizzato dall'acqua si presenta in sottili aghi giallo-chiari fondenti a 199°.

E' solubile in alcool e acido acetico a caldo, poco solubile a freddo.

trov. %: N 4.18.

per $C_{10}H_9O_8NS_2$ calc. : 4,17.

Una titolazione del prodotto eseguita con soluzione $^n/_{10}$ di Na_2CO_3 diede:

trov. %: Na_2CO_3 31,29.

calc. : 31,64.

Acido nitro 2-4 fenildisolfonacetico (Form. XVI).

L'ossidazione del nitroacido a solfone fu tentata con vari metodi: col permanganato di potassio in soluzione neutra ed alcalina e con acido nitrico in soluzione acetica, ma con questi metodi non siamo riusciti ad ottenere il prodotto di ossidazione desiderato; o il nitroacido rimaneva in gran parte inalterato o si formano sostanze peciose. Abbiamo perciò seguito il solito metodo di Hinnsberg di ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica.

Gr. 2 di acido nitrotioresorcindiacetico sciolto in 10 cmc. di acido acetico glaciale si mantengono sul b.m. bollente, aggiungendo di tempo in tempo acqua ossigenata concentrata fino a che la soluzione gialla è divenuta incolora; si evapora allora una parte del solvente e per raffreddamento della soluzione cristallizza il solfone in aghetti bianchi che si purificano per cristallizzazione dall'acqua bollente; p.f. 228°.

trov. %: N 3.98.

per $C_{10}H_9O_{10}NS_2$ calc. : 3,81.

Acido 1-5 binitrofenil 2-4 disolfonacetico (Form. XVII).

Gr. 2 di acido tioresorcindisolfonacetico finemente macinati si sospendono in 15-20 cmc. di acido nitrico dens. 1,40; si riscalda lievissimamente e si agita per facilitare la dissoluzione del solfone nell'acido nitrico. Quasi subito comincia a separarsi il nitroderivato: si lascia in riposo per qualche tempo, si diluisce con acqua e si lava.

Il binitrosolfone così ottenuto è insolubile in alcool. benzolo, acido acetico, etere acetico. Si scioglie con difficoltà e meglio riscaldando, nel carbonato ed idrato di sodio, dalle cui gialle soluzioni riprecipita per

acidificazione. Data la sua insolubilità nei comuni solventi non ci è stato possibile purificarlo per cristallizzazione; lavato con acqua ed essicato fonde a 215°; quando è molto secco può decomporsi a 207° con esplosione:

trov. %: N 6,87.

per $C_{10}H_8O_{12}N_2S_2$ calc. : 6,79.

Il binitroderivato è assai resistente ai vari mezzi di riduzione e non ci fu possibile ottenere da esso il supposto disolfazone.

Acido 2-2 dibromo-benzo-1-4 chetotiazin 7-tioacetico (Form. V).

Gr. 2 di acido benzochetotiazintioglicolico vengono disciolti a caldo in quanto basta di acido acetico glaciale; la soluzione ottenuta si lascia raffreddare senza agitare fino verso i 60° in modo cioè che il prodotto disciolto non si separi per cristallizzazione: si aggiungono allora rapidamente gr. 1,4 di bromo (lieve eccesso di 4 atomi), si agita, mantenendo la temperatura della massa a circa 60°-70° fino a che tutto il bromo La reagito; già durante il riscaldamento e lasciando in riposo la massa, si separa una sostanza gialliccia che raccolta, lavata con acido acetico e lasciata essicare fonde a 220° con decomposizione. Una determinazione di bromo col metodo di Carius diede valori alquanto inferiori al teorico [12].

trov. %: Br 37,76.

per $C_{10}H_7O_3NBr_2S$ calc. : 38,74

La soluzione alcoolica od acetica, bollita per qualche tempo svolge acido bromidrico.

Acido benzochetodiidro 1-4 tionilazin 7-solfossiacetico (Form. X).

La riduzione dell'acido nitrotioresorcindisolfossiacetico è stata tentata con vari riduttori: con idrosolfito sodico, con idrato ferroso, con amalgama di sodio, con zinco e acido acetico, ma in nessun caso si è arrivati al prodotto desiderato.

L'unico procedimento che ci ha dato risultato favorevole è stata la riduzione con stagno e acido cloridrico.

Un grammo di prodotto da ridurre finemente macinato si sospende in 6-7 cmc. di acido cloridrico concentrato e vi si mette a reagire un pezzetto di stagno: si scalda sul b. m. in modo che la reazione si man-

[12] Vedi nota 14 in Ber., 56, 583 (1923).

tenga abbastanza viva. Il nitrosolfossido passa rapidamente in soluzione la quale di mano in mano che la reazione procede si rende incolora. Dopo che lo stagno ha lungamente reagito si abbandona a sè la soluzione, la quale va separando lentamente il prodotto della riduzione che si purifica facendolo cristallizzare dall'acido acetico. Così ottenuto si presenta in cristalli prismatici a ciuffi p. f. 210°. La miscela del prodotto con la corrispondente chetotiazina non ossidata fonde a temperatura più bassa. Il composto è alquanto solubile in acqua bollente; più solubile in una miscela di acqua e alcool dalla quale ci separa per raffreddamento ben cristallizzato.

trov. %: N 4,98.

per $C_{10}H_9O_5NS_2$ calc. : 4,87.

Questa soltossichetotiazina trattata con acido nitrico concentrato vi si scioglie con colorazione gialla, ma dalla soluzione non si riesce a separare più alcun prodotto. La solfossichetotiazina trattata con i diazoderivati non copula.

Acido solfazon-7 solfonacetico (Form. VII).

Anche la riduzione dell'acido nitrotioresorcindisolfonacetico già descritti in altra nota ([13]) fu compiuta con HCl e stagno: 2 gr. di mononitrosolfone ben macinati si ricoprono con HCl conc., si addizionano di un pezzetto di stagno e si riscaldano sul b. m. agitando frequentemente. Dopo circa 2 ore la riduzione è completa e tutto il prodotto è passato in soluzione: questa lasciata a sè una notte, lascia cristallizzare il prodotto di riduzione in forma di goccioIe solide costituite da piccoli aghetti; raccolti e lavati si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua bollente. P. f. 219°.

trov. %: N 4,14.

per $C_{10}H_9O_7NS_2$ calc. : 4,38.

L'acido solfazonsolfonacetico è un copulante e con i diazoderivati forma colori diretti alcuni dei quali furono già descritti nella nota citata.

Acido benzochetodiidro 1-4 tiazin 6-7 nitrotioacetico (Form. XI).

Gr. 2 di acido benzochetodiidrotiazin 7 tioglicolico finemente macinati si inumidiscono lievemente con acqua e si ricoprono con acido nitrico dens. 1,40: agitando energicamente con uno specillo il prodotto

([13]) Questa Gazzetta, **48**. II, 120 (1918).

si nitra quasi subito diventando giallo senza passare in soluzione. Si diluisce con acqua, si raccoglie e si lava. Il nitroderivato che si presenta come sostanza gialla cristallina, si dimostra insolubile nei comuni solventi organici; si discioglie a caldo nelle soluzioni di carbonato sodico dalle quali per raffreddamento cristallizza facilmente il corrispondente sale sodico. L'acido benzochetotiazinnitrotioglicolico si purifica attraverso il suo sale di sodio, dalle cui soluzioni per acidificazione con acido minerale, precipita l'acido libero, il quale così ottenuto fonde a 264° con decomposizione:

trov. %: N 8,91.

per $C_{10}H_8O_5N_2S_2$ calc. : 9,33.

Le determinazioni d'azoto nel sale sodico essicato in stufa diedero

trov. %: N 8,46; 8,66.

per $C_{10}H_7O_5N_2S_2Na$ calc. : 8,69.

M-benzo-bis-[diidrocheto 1-4 tiazina] (Form. XII).

Gr. 2 di acido benzochetodiidrotiazin-nitrotioglicolico finemente macinati si ricoprono di acido cloridrico concentrato e si addizionano di piccole quantità di limatura di stagno riscaldando a mite calore e agitando frequentemente. A poco a poco il nitroderivato si decolora diventando completamente bianco senza passare in soluzione. Quando il prodotto è completamente decolorato la riduzione è finita: allora si raccoglie e si lava con acqua. E' insolubile in tutti i solventi organici e a 300° non è ancora fuso. Il prodotto sottoposto all'analisi fu bollito con acido cloridrico per asportare completamente lo stagno, poi lavato con acqua.

trov. %: N 11,1.

per $C_{10}H_8O_2S_2N_2$ calc. : 11,1.

Parma. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Sett. 1925.

ROSSI O. e CECCHETTI B. — Su un composto mercurio-organico della fenil-β-naftilammina.

La fenil β-naftilammiua reagisce facilmente con l'acetato di mercurio dando origine ad una sostanza ben cristallizzata, insolubile nei comuni solventi, che non ingiallisce quando viene trattata con idrato di potassio. Ciò vuol dire che il mercurio è legato direttamente agli atomi di carbonio degli anelli aromatici e che, quindi, non è mercurio ionizzabile.

In genere l'acetato di mercurio reagisce in modo da formare gruppi mercurio-organici salificabili con radicali acidi. E' noto, ad esempio, che l'anilina può con acetato di mercurio dare origine all'acetato di p.mercurio anilina corrispondente alla formula (I).

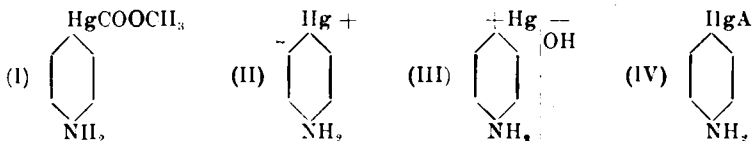
Questa sostanza quando reagisce si può considerare scissa in un catione monovalente (formula II), che, come tale, può unirsi ad anioni per dare origine ai relativi sali.

Infatti dall'acetato di mercurio-anilina è possibile isolare la base così ionizzabile (formula III), ed, operando convenientemente, è pure possibile avere sali che corrispondono alla formula generale (IV).

(I) $HgCOOCH_3 - C_6H_4 - NH_2$

(II) $Hg^{+} - C_6H_4 - NH_2$

(III) $^{+}Hg^{-}OH - C_6H_4 - NH_2$

(IV) $HgA - C_6H_4 - NH_2$

in cui A è un residuo acido monovalente come sarebbe ad esempio CH_3COO, Cl, ecc.

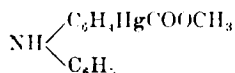
La difenilammina reagisce con l'acetato di mercurio nello stesso modo in cui reagiscono l'anilina ed altre ammine aromatiche formando cioè gli acetati di mercuriodifenilammina.

Prussia [1] ha preparato l'acetato di mercurio-difenilammina aggiungendo ad una soluzione alcoolica di difenilammina (ottenuta con alcool al 50 %, e leggermente acidificata con acido acetico) dell'acetato di mercurio. È una sostanza cristallina, insolubile nell'acqua, solubile

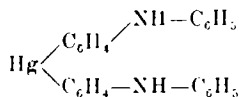
[1] Questa Gazzetta. 28, II, 129; Zen. Blatt., 2, 928 (1898).

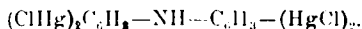
alquanto in alcool ed in benzolo bollente. Fonde a 178°. Veramente il Prussia attribuì al composto una formula che, dopo ulteriori ricerche sui composti organo mercurici aromatici, deve essere modificata.

L'acetato di monomercuriodifenilammina dev'essere considerato oggi in questo modo:

$$NH\begin{cases} C_6H_4HgCOOCH_3 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Esso, trattato con idrato di potassio, dà origine all'idrato corrispondente, come pure forma il cloruro se trattato con cloruro di calcio.

Due molecole d'idrato, trattate con tiosolfato sodico, perdono un atomo di mercurio e dànno origine ad un composto chiamato p.mercurio difenilammina e che corrisponde alla formula seguente:

$$Hg\begin{cases} C_6H_4-NH-C_6H_5 \\ C_6H_4-NH-C_6H_5 \end{cases}$$

Kharasch e Piccard [2] hanno ottenuto un composto che chiamarono tetracloromercuriodifenilammina trattando la difenilammina con $HgCl_2$ e purificando il prodotto per ebollizione, durante qualche tempo, con acido acetico. Il composto corrisponde alla formula seguente:

$$(ClHg)_2C_6H_3-NH-C_6H_3-(HgCl)_2.$$

La sua struttura però non è stata ancora stabilita.

Garbarini [3] ha pure ottenuto e cogli stessi metodi composti organo-mercurici della metildifenilammina analoghi a quelli preparati da Prussia con la difenilammina.

La letteratura non parla di composti organo-mercurici della fenil-β-naftilammina e però a noi è parso interessante vedere se si ottenevano tali composti e studiare il modo di reagire dell'acetato di mercurio su tale base.

Come abbiamo detto è possibile preparare un composto organomercuriato della fenil-β-naftilammina; però, come vedremo, esso non è

[2] *Kharasch* and *Piccard J.*. Am. Chem. Soc.. **42**. 1861. [3] Questa Gazzetta, **28**. II, 132.

analogo a quelli che si ottengono colla difenilammina e colla metildifenilammina. Una soluzione alcoolica di fenil-β-naftilammina dà, se addizionata di soluzione pure alcoolica di acetato di mercurio, una sostanza cristallina che non ha residui acidi. Con grande probabilità l'acetato di mercurio ha perduto tutti e due i residui $COO.CH_3$ che, con due idrogeni degli anelli aromatici, hanno dato origine a due molecole di acido acetico. Il mercurio così si unisce ai due atomi di carbonio che hanno perduto i due idrogeni.

Infatti, quando esiste il residuo $CH_3.COO$, il composto mercurio-organico viene completamente demercuriato da una soluzione di bromo in bromuro di potassio. Il composto da noi ottenuto invece si colora per azione del bromo, evidentemente perchè si ossida, ma non perde il mercurio.

Così pure non svolge odore di acido acetico se riscaldato, cosa che conferma l'assenza del residuo $-CH_3COO$.

PARTE SPERIMENTALE.

Una soluzione alcoolica di fenil-β-naftilammina, contenente una molecola di sostanza, si è addizionata, ancora calda, di una soluzione idroalcoolica (50 %) di acetato di mercurio leggermente acida per aggiunta di qualche goccia di acido acetico.

La soluzione ottenuta venne scaldata a bagno maria per 30 minuti circa.

Dopo pochi minuti ha cominciato a formarsi un intorbidamento che è andato aumentando. Passati i 30 minuti si è lasciato raffreddare il miscuglio e, dopo 12 ore, si è separato mediante filtrazione il precipitato cristallino formatosi. Questo venne a lungo lavato con alcool ed etere e poi posto a seccare nel vuoto su acido solforico.

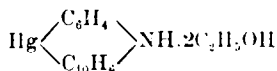
La sostanza ottenuta era leggermente giallastra, cristallina, insolubile nei comuni solventi. Fondeva a 173°.

Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: Hg 38,87; C 47,05; H 3,77.

per $C_{16}H_{11}NHg(C_2H_5OH)_2$ calc. : 39,29; 47,15; 4,51.

Si può quindi considerare che il composto corrisponda con molta probabilità alla formula:

$$Hg\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle NH.2C_2H_5OH$$

Per dimostrare che la sostanza contiene alcool di cristallizzazione si trattò un grammo di essa con una soluzione di idrato di sodio al 10 % e si aggiunse una soluzione di iodio in ioduro di potassio scaldando leggermente. Dopo 10 minuti si ebbe intensamente l'odore caratteristico dell'iodoformio.

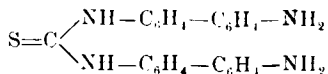
Un altro grammo di sostanza venne trattato con soluzione di bromo in bromuro di potassio. Si lasciò a sè il miscuglio per 24 ore. La sostanza annerì. Fu separata per filtrazione e trattata con HCl concentrato a caldo. Si diluì poscia con acqua, si filtrò e si sottopose il filtrato ad una corrente di acido solfidrico. Si ottenne un precipitato abbondante di solfuro di mercurio ciò che sta ad indicare che il bromo non aveva demercuriato la sostanza.

Queste prime ricerche sul composto che potremmo chiamare mercuriofenilnaftilammina saranno continuate.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1925.

ROSSI O. e CECCHETTI B. — Sostanze coloranti derivate dalla tiocarbodibenzidina. - Nota II.

In una nota precedente [1] abbiamo descritto un composto che si ottiene trattando, in condizioni opportune, la benzidina, in soluzione alcoolica, con solfuro di carbonio. Abbiamo supposto che questo composto fosse dovuto all'unione di due molecole di benzidina per mezzo del residuo $>C=S$ ottenuto dal solfuro di carbonio per eliminazione di un atomo di zolfo. Questo aveva formato acido solfidrico sottraendo da un gruppo ammidico di ciascuna molecola di benzidina un atomo di idrogeno. Secondo noi la formula di costituzione del composto ottenuto è la seguente:

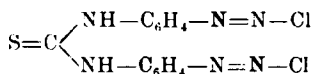
$$S=C\begin{matrix} \diagup NH-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \\ \diagdown NH-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \end{matrix}$$

e quindi la sostanza può chiamarsi tiocarbodibenzidina. Nella nota pubblicata abbiamo già accennato al fatto che la sostanza in questione deve contenere, come risulta dalla formula supposta, due NH_2, perchè si diazota originando un tetrazoderivato che può copularsi dando ori-

[1] Questa Gazzetta. 55, I, 97 (1925).

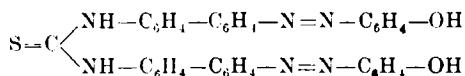
gine a disazoici secondari simmetrici contenenti ancora zolfo. Come era da attendersi questi derivati disazoici sono sostanze colorate che, se contenenti gruppi auxocromi, hanno anche la proprietà di essere coloranti.

Questo modo di reagire della sostanza da noi ottenuta mediante trattamento di una soluzione alcoolica di benzidina con solfuro di carbonio dimostra la presenza nella molecola di due gruppi NH_2 e, quindi, conferma quanto noi avevamo ammesso circa la costitnzione della sostanza in questione.

La tiocarbodibenzidina, diazotata con acido nitroso in ambiente acido per acido cloridrico, dà origine al cloruro di tetrazotiocarbodibenzidina che, evidentemente, ha la seguente costituzione:

$$S=C\begin{cases} NH-C_6H_4-N=N-Cl \\ NH-C_6H_4-N=N-Cl \end{cases}$$

Il tetrazoderivato, trattato in soluzione alcalina con la quantità corrispondente di fenato sodico (una molecola di tetrazoderivato e due molecole di fenolo) dà origine ad una sostanza colorata in bruno insolubile in acqua, solubile in alcool, etere e in soluzioni di idrati alcalini con colorazione giallo-aranciato. La soluzione acquosa diluita del sale sodico può benissimo servire come indicatore per determinare, mediante soluzioni titolate di acidi minerali, soluzioni basiche. Infatti, il colore giallo-aranciato del sale sodico scompare appena che la reazione diventa acida.

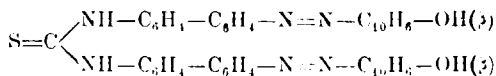
La sostanza in questione non si scioglie in acido cloridrico diluito, si scioglie poco in acido cloridrico concentrato dando origine ad una colorazione viola. Con acido solforico concentrato dà origine a colorazione viola intensa. Tinge la lana, la seta e il cotone direttamente in giallo. La sua formula di costituzione è, con ogni probabilità, la seguente:

$$S=C\begin{cases} NH-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH \\ NH-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OH \end{cases}$$

Essendo un colorante disazoico derivato dalla benzidina appare chiaro come esso sia un colorante sostantivo.

Il derivato tetrazoico, trattato in soluzione alcalina con naftolato sodico, dà origine ad un altro disazoico secondario simmetrico. E una sostanza insolubile in acqua, alcool, etere, benzolo; solubile nel xilolo

bollente con colorazione rosso viola; da questo solvente cristallizza per raffreddamento.

E' insolubile negli alcali e nell'acido cloridrico diluito. Colora leggermente l'acido cloridrico concentrato in viola; con acido solforico concentrato dà origine a intensa colorazione azzurro-violacea. La sua formula di costituzione, con ogni probabilità, è la seguente:

$$S{=}C\begin{cases} NH-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6-OH(\beta) \\ NH-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6-OH(\beta) \end{cases}$$

Come abbiamo detto la sostanza cristallizza dal xilolo bollente e, come risulta dall'analisi, contiene due molecole di xilolo di cristallizzazione.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione della (difenolazo) tiocarbodibenzidina.

Gr. 4,1 di tiocarbodibenzidina vennero posti in un bicchiere a precipitazione e addizionati di 100 cc. di acqua e 40 cc. di acido cloridrico concentrato. S'immerse il bicchiere in una miscela frigorifera e, quando il contenuto ebbe raggiunto la temperatura di $-10°$, si lasciò cadere, a goccia a goccia, agitando e sorvegliando che la temperatura non si elevasse al di sopra dei $0°$, gr. 1,4 di nitrito di sodio sciolti in 20 cc. di acqua. Ottenuta così la tetrazotazione si versò il cloruro del tetrazoderivato in una soluzione fortemente alcalina per NaOH raffreddata contenente gr. 1,9 di fenolo. Il miscuglio si colorò in arancione. Si neutralizzò con HCl e si ottenne così un precipitato che venne separato per filtrazione e lavato con acqua. La sostanza separata venne sciolta in soluzione diluita di soda. La soluzione venne filtrata e neutralizzata con HCl. Il precipitato ottenuto venne trattato con poca soluzione di NaOH, poi sciolto in alcool bollente e la soluzione venne filtrata.

Per raffreddamento l'alcool separò il sale di sodio cristallizzato. Questo venne separato per filtrazione, sciolto in acqua, decomposto con HCl. Il precipitato ottenuto venne separato per filtrazione, lavato ripetutamente con acqua, seccato nel vuoto su acido solforico. La sostanza ha color bruno scuro.

Non fonde al disotto dei 300° ma si decompone. Contiene zolfo.

Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: C 72,00; H 4,60.

per $C_{37}H_{28}O_2N_6S$ calc. : 71,61; 4,51.

Preparazione della (di-β-naftolazo)-tiocarbodibenzidina.

Gr. 4,1 di tiocarbodibenzidina vennero posti in un bicchiere a precipitazione e addizionati con 100 cc. di acqua e 40 cc. di HCl concentrato. Si immerse il bicchiere in miscela frigorifera e, quando il contenuto ebbe raggiunto la temperatura di —10°, si operò come per il caso precedente in modo da ottenere il cloruro del tetrazoderivato. Questo fu versato in una soluzione fortemente alcalina per NaOH, di gr. 2,90 di β-naftolo ed il miscuglio venne abbandonato a sè. Si formò un precipitato bruno-scuro che si separò per filtrazione e si lavò a lungo con acqua prima, poi con alcool ed infine con etere.

La sostanza venne poscia sciolta in xilolo bollente. Per raffreddamento si formò un precipitato cristallino. Questo venne separato per filtrazione, cristallizzato ancora dal xilolo bollente e separato. La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, non fonde fino a 300° ma si decompone. Contiene zolfo.

Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: C 77,84; H 5,90; N 9,31.

per $C_{61}H_{52}N_6O_2S$ calc. : 78,54; 5,58; 9,01.

Trattasi quindi con ogni probabilità del disazoico ottenuto per copulazione del cloruro di tetrazotiocarbodibenzidina con due molecole di β-naftolo, cristallizzato con due molecole di xilolo.

Le ricerche sulla tiocarbodibenzidina saranno continuate.

Bologna. — **Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1925.**

ROSSI G. e BOCCHI C. — Sopra la decomposizione del ferrocianuro di potassio operata dalla luce.

E' noto dalle esperienze di Schonbein che il ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa si decompone, sotto l'azione dei raggi solari, dando origine ad acido cianidrico e a idrato di potassio. Matuschek (1) ha dimostrato che, esponendo alla luce le soluzioni di ferro e ferricianuro di potassio, si ottiene idrato ferrico assieme ad acido cianidrico e a cianuro di potassio. Irradiando una soluzione neutra di ferrocianuro di potassio si ottiene anche del ferrocianuro ferrico.

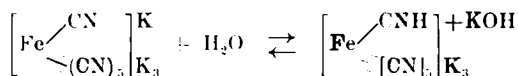
F. Haher e G. W. Arnold Foster (2) studiarono la decomposizione del ferrocianuro di potassio esposto alle irradiazioni di una lampada di quarzo a vapori di mercurio.

O. Baudisch (3) ha trovato che, sottoponendo all'azione della luce una soluzione acquosa di ferrocianuro di potassio, questa assume una colorazione gialla. Questa colorazione non si avverte in soluzioni diluite e debolmente in soluzioni molto concentrate anche se le soluzioni di ferrocianuro vengano illuminate in assenza di aria.

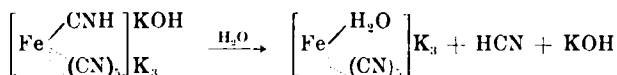
Esso ritenne che questa colorazione fosse dovuta alla formazione di un pentaciano-perossi-ferroato di potassio dato che la soluzione manifestava forte potere ossidante sull'anilina.

O. Baudisch e L. W. Bass (4) hanno studiato ulteriormente la decomposizione operata dalla luce sul ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa ed hanno in primo luogo constatato che una soluzione normale di tale sale, privata di aria e posta alla luce in tubo saldato alla lampada, dopo qualche istante trasformava il suo colore giallo chiaro in altro più intenso giallo limone e diveniva alcalina. All'oscurità la colorazione si affievoliva e l'alcalinità cessava.

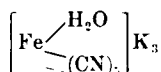
La reazione era quasi indefinitivamente reversibile e, solo dopo una esposizione di qualche settimana, si osservava la formazione di pochi milligrammi di idrato ferroso. Gli autori suddetti ritengono che una possibile spiegazione della reazione reversibile si possa avere ammettendo la formazione del seguente equilibrio:

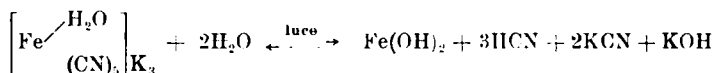
$$\left[Fe \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown (CN)_5 \end{matrix}\right]\begin{matrix} K \\ K_3 \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows \left[Fe \begin{matrix} \diagup CNH \\ \diagdown [CN]_5 \end{matrix}\right]_{K_3} + KOH$$

(1) Chem. Z., **25**, 565. (2) Chem. Z., **29**, 652. (3) Ber., **54**, 413. (4) Ber., **55**. 2698.

Tale reazione cesserebbe di essere reversibile quando si ha:

$$\left[Fe\begin{matrix}\diagup CNH \\ \diagdown (CN)_5\end{matrix}\right]\begin{matrix}KOH \\ K_3\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \left[Fe\begin{matrix}\diagup H_2O \\ \diagdown (CN)_5\end{matrix}\right]K_3 + HCN + KOH$$

Non ritengono gli autori, allo stato attuale delle conoscenze in proposito, di potere spiegare la formazione dell'idrato ferroso; certo è però che, in presenza di tracce di aria, la decomposizione operata dalla luce sul ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa è rapida ed è accompagnata da un deposito che si forma di idrato ferroso-ferrico verde, mentrechè all'aria libera si forma idrato ferrico.

D'altra parte ammessa la formazione di pentaciano-acqua-ferroato di potassio:

$$\left[Fe\begin{matrix}\diagup H_2O \\ \diagdown (CN)_5\end{matrix}\right]K_3$$

si potrebbe spiegare la formazione dell'idrato ferroso, essendo stato dimostrato che quello si decompone facilmente, se esposto alla luce, originando idrato ferroso, idrato potassico, cianuro di potassio e acido cianidrico:

$$\left[Fe\begin{matrix}\diagup H_2O \\ \diagdown (CN)_5\end{matrix}\right]K_3 + 2H_2O \xleftarrow{luce}\!\!\rightarrow Fe(OH)_2 + 3HCN + 2KCN + KOH$$

Senza entrare nel merito delle possibili reazioni che avvengono quando il ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa si decompone per opera della luce, abbiamo voluto studiare il fenomeno per vedere:

a) come variava la decomposizione in relazione al tempo di esposizione alla luce;

b) come variava in relazione alle concentrazioni del ferrocianuro di potassio;

c) che influenza aveva sulla decomposizione l'idrato di potassio presente nella soluzione;

d) se il fenomeno era perfettamente reversibile;

e) se le sostanze fluorescenti influivano sulla decomposizione;

f) se infine la decomposizione poteva essere operata, oltre che dalla luce, anche dal calore.

PARTE SPERIMENTALE.

Influenza del tempo di esposizione. — Abbiamo preparato una soluzione acquosa molto diluita di ferrocianuro di potassio contenente in 100 cc. gr. 0,25 di sale.

Con tale soluzione si sono riempiti completamente due palloni di cc. 50 in modo che non fosse presente aria al disopra della superficie libera del liquido. Questi palloni si chiusero con tappo smerigliato. Si esposero poi alla luce solare. Il primo fu tolto dopo 30′ e si vide che, per neutralizzare l'alcalinità formatasi, occorreva una sola goccia di HCl N 10. Il secondo fu tolto dopo un'ora e la soluzione in esso contenuta richiedeva per la neutralizzazione 2 sole goccie del medesimo acido.

Eseguite queste ricerche preliminari si preparò una soluzione N 1 di ferrocianuro di potassio e con queste si riempirono completamente provette a tappo smerigliato. Queste vennero esposte per tempi diversi alla stessa distanza da una lampada ad arco da 12 Amp.

Appena cessata l'esposizione venivano prelevati da ogni provetta 25 cc. di soluzione e si determinava in essa l'alcalinità mediante soluzione N 50 di acido cloridrico.

I risultati sono nella tabella seguente:

	Tempo di esposizione		
	30′	90′	120′
Idrato di potassio formatosi in 100 cc. g.	0,005824	0,005824	0,005776

Si vede dunque che l'equilibrio è stato raggiunto dopo 30′.

Influenza della concentrazione. — Si usò una soluzione N 1 di ferrocianuro potassico che venne diluita opportunamente in modo da avere diverse soluzioni a concentrazioni decrescenti di ferrocianuro.

Con ognuna di esse si riempirono completamente delle provette a tappo smerigliato, evitando, anche in questo caso, la presenza di aria; le provette vennero poi esposte successivamente alla luce della lampada ad arco già nominata procurando che tutte fossero sempre tenute ad eguale distanza dalla sorgente luminosa.

L'esposizione per tutte fu di 60 minuti primi.

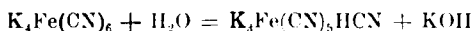
Immediatamente dopo l'esposizione, si determinò con una soluzione N 50 di HCl l'alcalinità formatasi nell'intera soluzione.

I risultati sono nella tabella seguente:

Soluz. $\frac{N}{1}$ di ferrocianuro di potassio cc.	50	40	30	20	10
Acqua cc.	10	20	30	40	50
Idrato di potassio formatosi gr.	0,001792	0,001400	0,000784	0,000448	0,00056

Dai dati suesposti si vede che la quantità assoluta di idrato di potassio formatasi diminuisce col diminuire della concentrazione, ma fino ad un certo limite, poi aumenta.

Se noi però mettiamo in relazione le quantità di ferrocianuro decomposto secondo la reazione ammessa da Baudisch e Bass:

$$K_4Fe(CN)_6 + H_2O = K_3Fe(CN)_5HCN + KOH$$

con quelle di ferrocianuro esistenti in soluzione abbiamo dei dati assai variabili inquantochè si vede che tale quantità relativa dapprima aumenta col diminuire della concentrazione di ferrocianuro, poi diminuisce e poi torna ancora a crescere.

I risultati sono nella tabella seguente:

Quantità di ferrocianuro esistente in 60 cc di soluzione gr.	Quantità di ferrocianuro esistente in 100 cc. di soluzione gr.	Quantità di ferrocianuro decomposto gr.	Per cento di ferrocianuro decomposto
4,60	7,666	0.0118	0,23
3,68	6,133	0.0092	0,25
2,76	4.600	0,0052	0,18
1,84	3,066	0.0029	0,10
0.92	1,533	0.0037	0,40

Influenza dell'idrato potassico aggiunto alla soluzione. — Si sono preparate soluzioni N 1 di ferrocianuro di potassio alle quali si aggiunse dell'idrato potassico e dell'acqua in modo da avere sempre la stessa concentrazione di ferrocianuro e concentrazioni crescenti di idrato alcalino.

Queste soluzioni vennero esposte alla luce di una lampada ad arco, alla stessa distanza e per lo stesso tempo. Immediatamente dopo alla

esposizione veniva in esso determinata l'alcalinità esistente mediante soluzione N/50 di HCl. Anche in questo caso le soluzioni erano contenute in provette di vetro a tappo smerigliato, riempite completamente.

La durata dell'esposizione fu 30'.

L'alcalinità fu determinata su 25 cc.

I risultati sono nella seguente tabella:

KOH esistente in 100 cc. di soluzione prima dell'esposizione mg.	KOH esistente in 100 cc. di soluzione dopo l'esposizione mg.	KOH formatosi in 100 cc. di soluzioni per opera della luce mg.
0,000	3,136	3,136
0,672	3,808	3,136
2,240	6,272	4,032
6,720	11,200	4.480
8,960	14,560	5,600
10,752	17,024	6.272
13,440	20,608	7,168
19,712	28 000	8.288
27,328	33,496	6,168
54,880	58.016	3,136

Dai dati indicati si vede che l'idrato di potassio esistente nella soluzione prima delle irradiazioni luminose agevola la decomposizione fino ad una data concentrazione poi tale azione favorevole si annulla inquantochè la quantità di idrato di potassio formatosi per azione della luce nella soluzione neutra e quella ottenutasi nella soluzione che contiene per 100 cc. mg. 54,880 di KOH sono perfettamente le stesse.

Reversibilità del fenomeno. — Per vedere se il fenomeno è perfettamente reversibile anche dopo diverse esposizioni e se lasciando la soluzione di ferrocianuro alla luce, poi allo scuro e ripetendo più volte questa operazione si aveva sempre la produzione della stessa quantità di idrato potassico e allo scuro, ogni volta, la scomparsa completa dell'alcalinità formatasi, abbiamo preparato una soluzione di ferrocianuro di potassio N/1 priva di aria.

Questa venne posta in un pallone completamente riempito e perfettamente tappato e irradiata mediante la luce di una lampada ad arco. Si prelevarono poscia 10 cc. e in questi si determinò l'alcalinità formatasi mediante una soluzione N/50 di HCl.

La diminuzione di volume verificatasi nel pallone per il prelevamento dei 10 cc. venne colmata con sferette di vetro.

Si lasciò il pallone allo scuro, si prelevarono ancora 10 cc. si determinò l'alcalinità, si ripose il pallone alla luce alla stessa distanza e per lo stesso tempo. Queste operazioni furono più volte ripetute.

Tempo di esposizione 45'.

I risultati sono nella tabella seguente:

	Idrato di potassio formatosi gr.
cc. 10 prima dell'esposizione	0,00
» 10 dopo l'esposizione	0.000336
» 10 lasciati per 5 ore e 30' all'oscuro	0,000112
» » 24 » »	tracce imponderabili
» 10 lasciati per 48 ore all'oscuro . .	0.000
» 10 dopo nna nuova esposizione . . .	0.000448
» 10 dopo 48 ore all'oscuro	0,000112
» 10 dopo altra esposizione	0.000392
» 10 lasciati per 72 ore all'oscuro . .	0 000269
» 10 dopo altra esposizione	0 000784
» 10 dopo 72 ore all'oscuro	0 000448
» 10 dopo 15 giorni »	0,000224

Dalla tabella si vede che la quantità di idrato potassico formatosi cresce con l'aumentare del numero delle esposizioni non solo, ma che la reazione non retrocede mai completamente se le esposizioni sono in numero maggiori di una e tanto meno quanto più sono le esposizioni stesse.

Da una prova in bianco si è veduto che l'alcalinità che può essere conferita all'acqua dal pallone di vetro che usammo è inapprezzabile e quindi ad essa non è possibile imputare i risultati ottenuti.

Influenza delle sostanze fluorescenti. — Soluzioni normali di ferrocianuro di potassio contenute in provette a tappo smerigliato completamente riempite e addizionate di traccie di sostanze fluorescenti (fluoresceina, bisolfato di chinino, eosina) vennero esposte alla stessa distanza dalla luce di una lampada ad arco.

L'esposizione fu per tutte eguale come pure fu eguale a quella alla quale fu sottoposta la stessa soluzione di ferrocianuro priva delle sostanze fluorescenti.

Si è constatato che in tutte si aveva la stessa concentrazione di idrato potassico.

Influenza della temperatura. — Una soluzione normale di ferrocianuro di potassio venne divisa in tante provette a tappo smerigliato in

modo che fossero riempite completamente. Queste, mantenute sempre al riparo della luce, vennero tenute in termostato a temperature diverse. Trascorso il tempo dovuto si prelevarono da ciascuna di esse 10 cc. e si determinò con soluzione N/50 di acido cloridrico l'alcalinità formatasi.

I risultati sono nella seguente tabella:

	Temp. alle quali si mantenne la soluz. Centigradi				
	58°	58°	80°	83°	87°
Durata del riscaldamento ore	0,5	17	4	1	16
Centim cubici di soluz. N/50 di HCl necessari per neutral. l'alcalinità formatasi	0,00	0.00	0,00	0,00	0,35

Si vede da questi risultati che il calore non può sostituire la luce come fattore della decomposizione del ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa. E' vero che appare una certa quantità di idrato di potassio libero quando si scalda per 16 ore una soluzione N 1 di ferrocianuro a 87°.

Si deve però in proposito osservare che la reazione non è più reversibile, perchè, lasciando raffreddare la soluzione stessa all'oscuro, conserva sempre l'alcalinità acquisita. Inoltre nella soluzione così riscaldata appare un precipitato rosso mattone, precipitato che non si è mai osservato nella decomposizione operata dalla luce.

Concludendo. — Dalle nostre esperienze risultano i seguenti fatti:

La decomposizione del ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa raggiunge in breve tempo un equilibrio che non si sposta. Infatti nelle esperienze da noi fatte una soluzione N 1 dopo 30' di esposizione aveva prodotto la massima quantità di idrato di potassio.

La quantità assoluta di idrato di potassio cresce con l'aumentare della concentrazione del ferrocianuro fino ad un certo limite poi tende a diminuire.

Quella relativa invece, prima diminuisce poi aumenta, poi diminuisce ancora. L'idrato di potassio presente in una soluzione di ferrocianuro di potassio favorisce la decomposizione di questo ultimo sale per mezzo della luce e tale azione favorevole raggiunge un massimo.

Aumentando la concentrazione oltre questo limite l'azione favorevole tende a scomparire.

La reazione è dapprima perfettamente reversibile poi non riesce a tornare indietro all'oscuro completamente: anzi retrocede tanto meno

quanto più è stato il numero delle esposizioni. La quantità di potassa che si forma cresce con l'aumentare del numero delle esposizioni.

Le sostanze fluorescenti non catalizzano questa reazione.

Il calore non può sostituire la luce. Se la temperatura è alta e se la durata dell'esposizione è di molte ore si può avere una decomposizione del ferrocianuro di potassio che avviene però con reazioni differenti di quelle che si verificano per azione della luce.

Questo serve a togliere anche il dubbio che la decomposizione fosse prodotta dal calore emanato dalla lampada ad arco e che innalzava la temperatura delle soluzioni esposte alla luce.

Tale temperatura, in ogni caso, non superò mai i 45'.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1925.

CANNERI G. — Sui volframovanadoarseniati. Nota II.

In una mia nota preliminare sopra gli eterotriarseniati (1) posi in rilievo la necessità di una ricerca sistematica sopra queste combinazioni oltre modo complicate delle quali tanto difficile è determinare la esatta composizione quanto stabilire la natura e la individualità chimica. L'importanza dello studio degli eterotriarseniati trascende dall'interesse particolare dell'arricchimento della letteratura di una nuova serie di eterotrisali, e pone il problema della natura chimica di tutti i sali contenenti almeno tre o più radicali acidi. Le scarse notizie della letteratura non permettono di rendersi ragione delle condizioni genetiche e della costituzione di queste molto interessanti combinazioni. La risoluzione del problema della loro costituzione dipende in gran parte dalla nozione della loro genesi e del loro contegno e sarà possibile solo quando si disponga di un vasto materiale di dati sperimentali sicuri e specialmente di un largo numero di composti dei quali si conosca in modo preciso la formola e le relative condizioni di esistenza e quindi di riproducibilità. Data la natura complicata di individui chimici nei quali i diversi costituenti oltre modo numerosi, entrano nei rapporti più svariati e, quasi sempre elevatissimi, ai problemi già enunciati si ricon-

(1) Questa Gazzetta, 53, 773 (1923).

nette quello della necessità di possedere metodi analitici di assoluta precisione.

Degli eterotrisali i volframovanadoarseniati sono i meno conosciuti. Si ritiene tuttavia che essi siano analoghi ai molibdosali e ai corrispondenti composti del fosforo i quali sono stati maggiormente studiati. I volframovanadoarseniati d'altra parte, presentano delle condizioni più favorevoli al loro studio. Sono molto più solubili dei sali corrispondenti del fosforo e lo sono molto meno dei sali contenenti l'anidride molibdica al posto dell'anidride volframica. Cristallizzano in belle forme molto sviluppate che possono, con relativa facilità, essere sottoposte al controllo della omogeneità mediante l'esame macro e microscopico. Questa spiccatissima tendenza a dare cristalli grossi offre il vantaggio di coadiuvare lo studio chimico con quello cristallografico e spettrografico dai quali è da aspettarsi un validissimo aiuto per la risoluzione del problema della costituzione degli eterotrisali specialmente per quanto riguarda le relazioni tra serie e serie di composti. Per queste ragioni ho rivolto la particolare attenzione a questa classe di sali, lo studio della quale, come ho detto prima, oltre l'interesse particolare, tende a una interpretazione generale della natura degli eterotrisali. Nella nota presente mi limito a riferire i primi risultati della ricerca razionale che o intrapreso sull'argomento, mentre mi preme riservarmi il campo per la ricerca cristallografica e spettrografica sugli individui chimici di cui ho determinato esattamente le condizioni genetiche e approssimativamente il campo di esistenza relativo a condizioni particolari di temperatura e di concentrazione.

Le condizioni di origine dei composti eteropoliacidi in genere, come è noto, dipendono essenzialmente dalle concentrazioni relative dei componenti e dalla acidità della soluzione. A queste deve aggiungersi, nella maggioranza dei casi, anche il valore della temperatura come ho messo chiaramente in evidenza nelle mie ricerche sui molibdovanadati ([2]). Questa particolarità, assieme alle altre, spiega, fino ad un certo punto, il numero straordinariamente grande degli individui che sono capaci di comparire al mutare di una di queste condizioni e rende facilmente ragione delle difficoltà che si incontrano tutte le volte che si cerca di riprodurre uno di questi individui che sembrano possedere proprietà comuni ai composti definiti e ai miscugli.

Poste queste premesse non può prescindersi nello studio chimico di queste combinazioni dalle condizioni di acidità, di concentrazione di temperatura. Per questo ho preferito escludere durante le mie ricerche

([2]) Questa Gazzetta. 53, 779 (1923); 55, 390, (1925).

la presenza di qualsiasi acido estraneo che avrebbe complicato oltremodo le cose.

Ho fissato volta per volta le concentrazioni delle sostanze poste a reagire ed ho mantenuta costante la temperatura di cristallizzazione.

Fra i numerosi metodi di preparazione che permettono di ottenere eterotriarseniati il seguente è quello più semplice che esclude l'impiego di acidi estranei. Si adoperano a questo scopo l'anidride arsenica, il volframato e il vanadato alcalino. L'anidride arsenica, viene sciolta per prima nell'acqua e successivamente viene aggiunto a piccole porzioni il volframato alcalino; infine al liquido limpido, di color giallo verde, si addiziona il vanadato. L'aggiunta del vanadato provoca la comparsa di una intensa colorazione rossa dovuta alla formazione di composti di condensazione dell'acido vanadico intensamente colorati. Dal liquido si separano per evaporazione i volframo-vanado-arseniati.

Onde fissare nettamente le coudizioni di riproducibilità dei composti ho eseguito tre serie di preparazioni in ciascuna delle quali viene mantenuta costante la concentrazione dell'acido arsenico e del vanadato mentre in ciascuna cristallizzazione appartenente alle diverse serie viene fatta variare progressivamente la concentrazione del volframato. Inoltre, pur mantenendosi costante per tutte le cristallizzazioni di una stessa serie, ho per ciascuna di queste, fatto variare il rapporto acido arsenico, vanadato. In tutti i casi il liquido veniva riportato a volume determinato indi lascialo evaporare e cristallizzare alla temperatura di 18°.

Ho preferito preparare i sali di ammonio per la duplice ragione che sono meno solubili e meglio cristallizzati degli altri e che la determinazione esatta dell'ammoniaca offre minori difficoltà che non quella delle altre basi.

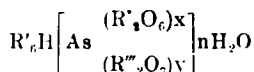
Le seguenti considerazioni nascono dall'esame dei dati sperimentali raccolti in questa nota.

La composizione dei volframovanadoarseniati varia al variare della concentrazione di acidità e di concentrazione dei costituenti per cui si rileva una netta relazione tra la composizione del sale e quella della soluzione da cui si separa.

Tra le condizioni di riproducibilità dei sali deve comprendersi anche la temperatura alle variazioni della quale corrispondono spesso differenze di composizione nei sali provenienti da una stessa soluzione. Questo comportamento è l'indice della complessità relativa degli eterotriarseniati le soluzioni dei quali sono la sede di equilibri mobili lo spostamento dei quali viene ad essere determinato non solo dalle condizioni di concentrazione dei costituenti ma anche dalla temperatura.

D'altro lato essi presentano dei caratteri molto spiccati per i quali acquistano quella individualità che è il carattere fondamentale di una rimarchevole complessità molecolare. Il colore che assume tutti i toni, dal giallo arancio, attraverso al rosso, fino al bruno-nero. è già di per sè stesso una prova di questo. Ma il carattere fondamentale, a questo riguardo, è il contenuto dell'As che si mantiene in tutti i casi molto piccolo ed oscillante nei diversi sali entro limiti molto ristretti. Ciò porta ad ammettere che, con molta probabilità l'atomo dell'As costituisca il nucleo centrale di un eteropolianione al quale siano legati i radicali acidi ossigenati. Secondo questa ipotesi si può ammettere che l'atomo dell'arsenico occupi il centro di un ottaedro regolare ai cui vertici siano situati sei radicali ossigenati bivalenti qualitativamante uguali o differenti tra loro.

Lo schema rappresentativo sarebbe:

$$R'_6H\left[As \begin{matrix} (R''_2O_6)x \\ \\ (R'''_2O_7)y \end{matrix}\right]nH_2O$$

Dove R' rappresenta l'elemento alcalino, R'' il vanadio, R''' il wolframio. I valori di X e di J variabili e vicendevolmente sostituibili ma la somma non dovrebbe essere in nessun caso superiore o inferiore a sei.

Effettivamente solo alcuni dei sali da me preparati possono rappresentarsi mediante questo schema. Si ottengono anzi in generale rapporti di combinazione che sono rappresentati da numeri irrazionali. Questo però, secondo me, non nuoce alla interpretazione generale della costituzione di questi sali e ciò per le considerazioni seguenti.

Ammesso che le soluzioni da cui si separano gli eterotriarseniati, e gli eterotrisali in genere, siano la sede di equilibri mobili determinati dalla influenza di numerosi fattori, ci si rende facilmente ragione della mobilità che posseggono i radicali coordinati attorno all'atomo centrale. Diventa allora verosimile ammettere che in seno alla soluzione si trovino costantemente in equilibrio gli ioni provenienti dalla dissociazione idrolitica di melecole appartenenti alle diverse serie limiti.

Queste serie limiti sono appunto quelle nelle quali, pur rimanendo inalterato l'edificio molecolare e in particolare la distribuzione dei gruppi nella molecola, i coefficienti X e J possono assumere valori differenti ma sempre alla condizione che la loro somma non sia in nessun caso nè superiore nè inferiore a 6.

Ora se si ammette che gli individui appartenenti a queste differenti serie limiti siano tra loro isomorfi, è facile rendersi conto dello

scarso grado di probabilità di ottenere un individuo cristallino che risulti costituito da molecole appartenenti ad una sola di queste serie limiti.

Il comportamento delle soluzioni degli eterotriarseniati dà indizi quasi sicuri del grado debole di complessità e quindi della scarsa resistenza dell'edificio molecolare all'azione idrolizzante dell'acqua. Resta a dimostrare, a sostegno delle vedute che ho espresse, per spiegarne il contegno molto complicato, che i termini appartenenti alle diverse serie limiti siano tra di loro isomorfi.

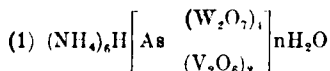
Intanto la continuità dei rapporti di combinazione dei diversi prodotti cristallini separantisi successivamente da una stessa soluzione può essere un elemento importante per ritenere che i diversi individui appartengano ad una serie di cristalli misti.

Inoltre occorre considerare che tali individui a peso melecolare elevatissimo, quasi mai inferiore a 2000, di costituzione chimica indubbiamente simile, sono particolarmente adatti a mescolarsi allo stato solido per effetto della loro enorme massa. Ma il dato decisivo per dimostrare l'isomorfismo tra le serie limiti degli eterotrisali non può essere fornito che dall'esame cristallografico dei diversi individui cristallini.

L'*abitus* esteriore di questi nei più svariati toni di colore è almeno apparentemente identico. Per quanto può rilevarsi dall'osservazione diretta e dal comportamento ottico sembra che essi posseggano un grado molto elevato di simmetria certamente molto vicino, se non identico, a quello spettante al sistema monometrico. Non ho avuto fin ora l'opportunità di eseguire le misure cristallografiche che mi riservo di compiere in seguito non appena mi sarà possibile di venire in possesso di esemplari cristallini adatti allo scopo.

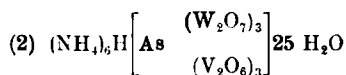
I dati sperimentali riportati più avanti, permettono di distinguere gli eterotriarseniati come appartenenti a tre serie limiti fondamentali in stretto rapporto di costituzione. La differenza fra le differenti serie consiste nella sostituzione parziale dei radicali ossigenati legati all'atomo centrale al variare della concentrazione della soluzione.

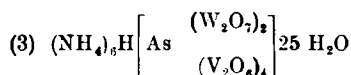
Alcuni possono ritenersi come appartenenti alla serie limite:

$$(1)\quad (NH_4)_6H\left[As \begin{matrix}(W_2O_7)_4\\ \\ (V_2O_6)_2\end{matrix}\right]nH_2O$$

ad elevato contenuto in acido volframico. Questi sali sono colorati in rosso-aranciato, di elevata densità, ben cristallizzati.

Essi prendono origine dalle soluzioni relativamente ricche di acido volframico e povere di acido vanadico. A questa serie limite si avvicinano i cristalli che si separano dalle soluzioni contenenti acido arsenico e vanadato ammonico nel rapporto molecolare $^1/_4 : ^1/_6$ saturate all'ebollizione con volframato normale di ammonio.

Dalle soluzioni in cui il rapporto acido arsenico vanadato diventa $^1/_4 : ^1/_3$ per contenuti corrispondenti a quelli della precedente serie di volframato, i crisialli che si ottengono, pure avendo lo stesso abito cristallino, sono più intensamente colorati in rosso fino a rosso sangue. Il tono di colore è in relazione al rapporto di contenuto tra vanadio e volframio; l'intensità del colore cresce col crescere del contenuto in acido vanadico. Questi sali, di color rosso intenso, si avvicinano alla serie limite di cui il capostipite è quello nel quale i radicali dell'acido vanadico e dell'acido volframico si trovano nello stesso rapporto:

$$(2)\quad (NH_4)_6H\left[As \begin{matrix}(W_2O_7)_3\\ \\ (V_2O_6)_3\end{matrix}\right]25\ H_2O$$

Le soluzioni delle quali si separono tali cristalli rossi lasciano deporre successivamente altri individui dallo stesso aspetto cristallino ma più intensamente colorati tanto che alla luce riflessa appaiono bruni. Solo per trasparenza si presentano colorati in rosso cupo. La loro polvere è rossa. Questi cristalli bruni, sono ancora più ricchi di vanadio dei precedenti. Si separano quando la soluzione si è impoverita di acido volframico o si ottengono come primi prodotti dalle soluzioni più ricche di vanadio: quelle cioè in cui il rapporto di As_2O_5—MVO_3 diventa: $^1/_4 : ^1/_2$ per concentrazioni corrispondenti alle precedenti di volframato. Ai cristalli bruni, di cui ho fatto cenno, deve attribuirsi come capostipite quello che sembra possedere il massimo contenuto in acido vanadico di fronte a tutti gli altri fin ora da me ottenuti, e la cui formola probabile è:

$$(3)\quad (NH_4)_6H\left[As \begin{matrix}(W_2O_7)_2\\ \\ (V_2O_6)_4\end{matrix}\right]25\ H_2O$$

Nella parte sperimentale, a fianco della composizione dei cristalli, viene indicato quale dei tre schemi proposti rappresenta più da vicino la costituzione probabile di essi.

Prima però di riferire i risultati sperimentali mi pare utile illustrare brevemente il problema analitico che assume particolare inte-

resse giacchè scarsissime sono le notizie nella letteratura sopra il metodo da eseguirsi nell'analisi di questi composti dove occorre determinare, con la maggiore esattezza possibile, almeno cinque costituenti. La prima considerazione che occorre tener presente nell'esecuzione dell'analisi di eterotrisali è quella che nasce dal fatto che uno dei costituenti di natura acida, e che presumibilmente esercita la funzione di coordinante nel complesso, vi si trova in concentrazione molto più piccola degli altri. Mentre infatti il peso molecolare della sostanza assume dei valori enormi, l'elemento coordinante entra solo per un atomo nella molecola. Nel caso particolare degli eterotriarseniati e specialmente nei volframovadoarseniati, il contenuto dell'arsenico supera solo di poco il 3 %. Da ciò l'importanza che assume la nozione esatta del contenuto in arsenico e le difficoltà di operare la separazione dagli altri. Friedheim ritiene che in composti di tal genere sia opportuno operare su uno stesso campione possibilmente del peso di 1 grammo. E' senza dubbio fuori discussione la necessità di operare il dosamento dell'arsenico sopra un peso notevole di sostanza ma io non trovo necessario operare la separazione degli altri costituenti sopra lo stesso campione. Anzi per le ragioni che verrò esponendo ritengo più opportuno eseguire tanti saggi separati quante sono le determinazioni necessarie a stabilire la formola, fatta eccezione per la separazione wolframio-vanadio. La determinazione dell'arsenico che offre maggiore garanzia di esattezza in questo caso è, come ho detto nella mia nota precedente, la distillazione del tricloruro previa riduzione con sali di idrazina o ioduro alcalino. Nel distillato si può controllare il valore ottenuto per via volumetrica pesando il piroarseniato di magnesio. L'ammoniaca viene determinata esattamente su campione a parte per distillazione su acido solforico titolato. La determinazione dell'acqua, da eseguirsi preferibilmente su campione a parte, richiede cure particolari per potere trarre qualche indizio sulla natura dell'acqua contenuta nei sali, perchè può essere di grande utilità nella interpretazione della costituzione di questi sali.

Di importanza fondamentale è la separazione degli altri due radicali acidi volframico e vanadico per stabilire, con rigore, il rapporto di contenuto tra gli stessi nella molecola complessa.

I trattati di chimica analitica sono concordi nel ritenere che la separazione più completa e nello stesso tempo più spedita del volframio dal vanadio sia quella che si fonda sopra la precipitazione dell'acido volframico a mezzo degli acidi forti. Non viene però da nessuno degli autori contemplato il caso della presenza di un altro radicale acido capace di reagire con ciascuno di quelli da separare. Ora la separa-

zione del volframio dal vanadio in presenza di arsenico, con questo metodo, non è possibile se prima non venga completamente eliminato l'arsenico. Nè il fatto che l'arsenico presente ostacoli tenacemente la separazione degli altri due deve meravigliare se si considera il grado di stabilità sia dei volframoarseniati sia dei vanadoarseniati e degli eterotrieomposti stessi. Per azione infatti degli acidi sopra le soluzioni di questi sali si ottiene, per evaporazione, un residuo giallo arancio che non è mai esente nè di vanadio nè di arsenico. D'altra parte questo residuo si scioglie nell'acqua per dare liquidi gialli e si scioglie anche notevolmente negli acidi. Dal filtrato infine non si riesce a separare in modo quantitativo il volframio. Ciò si spiega col fatto che l'arsenico determina la formazione di composti a due e a tre componenti i cui aggruppamenti sono oltre modo stabili di fronte all'azioue degli acidi che anzi ne agevolano la formazione.

Difficoltà analoghe si incontrano del resto quando si debbono separare per azione degli acidi due radicali capaci di combinarsi tra di loro sotto l'azione coordinante dell'ione idrogeno.

La separazione del volframio dal vanadio infattti non può essere eseguita in modo esatto se tutto il vanadio non è ridotto a sale di vanadile, per evitare la formazione di composti solubili appartenenti alla famiglia dei volframovanadati.

Dopo quanto ho esposto ci si rende facilmente ragione della necessità di seguire le norme seguenti che dopo molte difficoltà, mi hanno permesso di ottenere risultati analitici degni di sufficiente garanzia.

La eliminazione completa dell'arsenico dai sali di cui mi sto occupando si ottiene facilmente riducendo alla valenza minima e svaporando ripetutamente con acido cloridrico la soluzione. L'arsenico trivalente non reagisce con i radicali acidi presenti per dare eteropoliarseniti. I riducenti più adatti allo scopo sono i sali di idrazina e quelli di idrossilammina. Occorre d'altra parte ridurre quantitativamente il vanadio per distruggere contemporaneamente i volframovanadati.

La soluzione rossa acida per acido cloridrico del sale in esame diventa immediatamente azzurra per azione dell'idrossilamina. Dopo avere svaporato due o tre volte con acido cloridrico la soluzione si ottiene un residuo giallo che è costituito dall'acido volframico contenuto nel campione. La soluzione azzurra contiene invece tutto il vanadio sotto forma di sale di vanadile che, previa ossidazione con HNO_3, può essere, con la massima esattezza, determinato col noto metodo di precipitazione del vanadato mercuroso.

PARTE SPERIMENTALE.

Serie prima : As_2O_5 $^1/_4$ Mol. ; NH_4VO_3 $^1/_6$ Mol.

Prima preparazione. — Grammi 14 di anidride arsenica furono sciolti all'ebollizione un 200 cc. di acqua. Alla soluzione bollente vennero aggiunti, poco per volta, gr 40 di volframato d'ammonio normale. Si ottenne così un liquido limpido di color giallo-verde che per aggiunta del vanadato di ammonio diventò rosso bruno. Di questo sale furono adoprati gr. 4,8. Riportato il liquido ai 200 cc. fu lasciato spontaneamente evaporare alla temperatura di 18°.

Dopo poco tempo si separava dalla soluzione una mescolanza di pochi cristalli ottaedrici rossi e polvere microcristallina di color giallo-verde. La polvere gialla è costituita da arsenovanadato d'ammonio. Separando per filtrazione questa polvere, dalla soluzione limpida cristallizzarono ottaedri rosso-aranciati della seguente composizione:

NH_3 3.73 ; WO_3 60.2 ; V_2O_5 15.1 ; As 2.8 ; H_2O 14.8

Seconda preparazione. — Fu eseguita sciogliendo grammi 32 di wolframato ammonico; tutte le altre condizioni rimanendo le stesse della preparazione precedende. Anche in questo caso dopo una miscela di arsenovadato giallo e cristalli rosso aranciati, cristallizzarono questi ultimi allo stato di purezza. La composizione è simile ma leggermente differente da quella dai precedenti:

NH_3 4.12 ; WO_3 58.6 ; V_2O_5 16.4 ; As 2.93 ; H_2O 14.9.

Nelle preparazioni successive contenenti cioè sempre minori quantità di wolframato e rispettivamente, 24, 16, 8 grammi per le stesse concentrazioni degli altri costituenti, la polvere gialla di arsenovadato accompagna in tutti i casi il prodotto cristallino rosso. Non è possibile eseguire l'analisi di quest'ultimo data la sua inomogeneità.

Come si rileva dell'esame dei rapporti atomici di combinazione non si risale in nessuno dei due casi ad uno dei tre schemi costituitivi illustrati precedentemente. Tuttavia ammessa l'ipotesi che i due prodotti cristallini siano due termini differenti di una serie di cristalli misti la

composizione di essi si avvicina notevolmente allo schema (1) che rappresenta il capostipite di una delle tre serie limiti per ora prevedibili in base ai dati sperimentali.

Serie seconda : As_2O_5 1/4 Mol.; NH_4VO_3 1/3 Mol.

Prima preparazione. — Gr. 14 di anidride arsenica furono sciolti in 200 cc. di acqua. Nella soluzione bollente vennero aggiunti poco per volta gr. 40 di wolframato ammonico e quindi gr. 9,4 di metavanadato ammonico. Il liquido riportato al volume primitivo fu lasciato evaporare a 18°. Dopo poco tempo si separarono abbondanti bei cristalli rossi della seguente composizione:

NH_3 3.92; WO_3 54.6; V_2O_5 18.5; As 2.78; H_2O 16.3.

Seconda preparazione. — Adoperando le stesse quantità delle precedenti di anidride arsenica e metavanadato furono sciolti in questo caso gr. 32 di wolframato. Si ottennero grossi cristalli ottaedrici ben conformati di color bruno lucenti. Per trasparenza si presentano colorati in rosso cupo. La loro polvere è rossa. La composizione è:

NH_3 4.42; WO_3 45.6; V_2O_5 25.4; As 2.98; H_2O 18.3.

Terza preparazione. — Ferme restando le altre condizioni, furono in questo caso adoperati gr. 24 di volframato. Si ottiene in questa preparazione dapprima una mescolanza di polvere gialla (arsenovanadato) e cristalli neri del tutto simili ai precedenti. Successivamente, dopo filtrazione, si ottennero solo cristalli neri nella seguente composizione:

NH_3 4.36; WO_3 43.3; V_2O_5 27.1; As 3.12; H_2O 17.9.

Nelle successive preparazioni contenenti minori quantità di volframato si ottennero sempre miscugli di arsenovanadato e cristalli bruni.

Al crescere della concentrazione del vanadio nella soluzione cresce corrispondentemente il contenuto di questo nei cristalli che da essa si separano mentre se ne accentua il tono del colore. I cristalli rossi, che si separano dalla prima preparazione di questa serie, sembrano costituiti per la massima parte dall'aggruppamento molecolare che ho indicato con lo schema 2 e che differisce dal 1 per la sostituzione di 1

radicale bivalente W_2O_7 con l'equivalente V_2O_6. I cristalli neri che compaiono nelle preparazioni successive appartengono alla stessa serie limite di quelli che compaiono nella serie seguente.

Serie terza : As_2O_5 $1/4$ Mol. : NH_4VO_3 $1/2$ Mol.

Prima preparazione. — Gr. 14 di anidride arsenica furono sciolti in 200 cc. di acqua. Nella soluzione bollente furono aggiunti, a piccole porzioni, grammi 40 di volframato d'ammonio e da ultimo furono aggiunti grammi 14 di metavanadato. Il liquido filtrato, e riportato al volume primitivo, fu lasciato evaporare a 18°. Si separarono i soliti cristalli rossi di aspetto ottaedrico:

NH_3 4.21 ; WO_3 53.9 ; V_2O_5 20.1 ; As 3.16 ; H_2O 16.4.

Gli stessi cristalli si separano nella preparazione contenente 32 grammi di volframato.

NH_3 3.97 ; WO_3 51.2 ; V_2O_5 21.8 ; As 2.95 ; H_2O 16.6.

Terza preparazione. — Per le stesse quantità delle preparazioni precedenti di anidride arsenica e vanadato furono adoperati gr. 24 di volframato. Si ottennero in questa preparazione cristalli ottaedrici bruni molto simili a quelli provenienti dalle preparazioni ricche di vanadio della serie precedente. Ad essi spetta la composizione :

NH_3 4.26 ; WO_3 41.8 ; V_2O_5 28.8 ; As 3.18 ; H_2O 18.5.

Quarta e quinta preparazione. — In ambo i casi dalle soluzioni contenenti gr. 16 ed 8 di volframato rispettivamente, per le concentrazioni uguali di anidride arsenica e vanadato alle preparazioni precedenti, si ottengono miscugli di arsenovadato giallo e pochi cristalli ottaedrici bruni.

I cristalli rossi sono di composizione molto simile a quella di quelli separantisi dalle preparazioni mediocremente ricche di vanadato della serie precedente e rientrano, come quelli, nello schema (2). Quelli bruni compaiono come nella serie precedente dalle soluzioni più ricche di vanadato o quando la soluzione di partenza si è impoverita rispetto al contenuto di volframato. La composizione di essi, almeno nelle condizioni di concentrazione da me fin ora sperimentate, tende verso un limite

massimo per il contenuto di vanadio e minimo per quello del volframio che è rappresentato dallo schema (3).

Che i diversi individui cristallini. separantisi dalle soluzioni acide contenenti acido arsenico, vanadico, volframico ed una base appartengono ad una serie, probabilmente continua, di cristalli misti sembra logico ammettere dall'insieme dai fatti che ho messo in rilievo in questa nota. Mi sembra, per altro, ragionevole ammettere che la miscibilità avvenga tra aggruppamenti di una certa complessità molecolare quale si rileva dagli schemi già precedentemente indicati.

Per avere una prova di ciò basterà considerare i risultati della seguente esperienza.

I cristalli neri ottenuti dalla soluzione contenente gr. 14 di As_2O_5, gr. 14 di NH_4VO_3 e gr. 24 di volframato (serie III, preparazione 3^a) furono sciolti nella minore quantità possibile di acqua e la soluzione venne fatta evaporare spontaneamente alla temperatura di 18°. I cristalli separatisi di color bruno piceo erano apparentemente identici a quelli disciolti. La composizione è però leggermente differente:

Serie III. — Preparazione 3^a:

NH_3 4.26; WO_3 41.8; V_2O_5 28.8; As 3.18; H_2O 18.5.

Serie III. — Preparazione 3^a ricristall.:

NH_3 4.38; WO_3 40.2; V_2O_5 29.6; As 3,22; H_2O 18.7.

La composizione del prodotto ottenuto dopo la cristallizzazione si avvicina molto a quella del composto limite corrispondente allo schema (3) che caratterizza i cristalli di colore piceo.

I seguenti valori sono quelli che si calcolano per la formola corrispondente.

NH_3 4.5; WO_3 39.9; V_2O_5; As 3.14; H_2O 18.9.

Se pure, tenendo conto dei limiti degli errori sperimentali, non sempre molto ristretti per le straordinarie difficoltà analitiche, non si debba addirittura identificare in questo complesso quel prodotto cristallino di color piceo verso la cui composizione tendono i cristalli misti aventi lo stesso colore.

Colgo l'occasione per ringraziare il Dott. Renato Salani che mi ha validamente coadiuvato nell'eseguire la parte sperimentale.

Firenze. — Lab. di chimica inorg. e chimica fisica della R. Università. Luglio 1925.

AZZALIN Ernesto. — Ricerche sulla preparazione del mercaptobenzotiazolo.

Bruni e Romani ([1]), Bedford e Sebrell ([2]), contemporaneamente ed indipendentemente trovarono che la causa del potere accelerante nella vulcanizzazione del cautciù presentato da alcune tiouree e guanidine sostituite è dovuto al fatto che questi prodotti reagendo in condizioni opportune con solfo dànno mercaptobenzotiazolo; Bruni e Romani poi, in special modo, stabilirono che in presenza di solfo il sale di zinco del mercaptobenzotiazolo dà il disolfuro corrispondente e che questi sarebbe il vero agente vulcanizzante.

Dai sopra citati autori ([3]), vennero poi trovate e stabilite le condizioni di formazione del mercaptobenzotiazolo partendo dalla mono— e dalla difeniltiourea e dalla monofenildimetiltiourea, dalla mono— e difenilguanidina simmetrica, dalla monofenilbiguanide, dalla fenilcianamide e dal benzotiazolo. Tutti questi prodotti danno il mercaptobenzotiazolo, con rendimento più o meno buono, facendoli reagire con solfo sopra i 260° e sotto pressione.

Poichè fu generalizzato che uno dei processi per ottenere la formazione del mercaptobenzotiazolo è quello di provocare la chiusura del nucleo solforato in sostanze aromatiche solfoazotate, era interessante cercare quale sostanza di questo tipo fosse specialmente adatta per la facilità di preparazione e che desse con opportuna reazione un buon rendimento in mercaptobenzotiazolo.

Preparazione di mercaptobenzotiazolo da fenilditiocarbammato ammonico e solfo.

Si preparò il fenilditiocarbammato ammonico, secondo Freund e Bachrach ([4]), mescolando 96 gr. di anilina, 76 gr. di solfuro di carbonio e 300 cm³ di ammoniaca di densità 0,96; dopo 12 ore si ottennero circa 130 gr. di fenilditiocarbammato ammonico con un rendimento quindi di circa il 66 % del teorico.

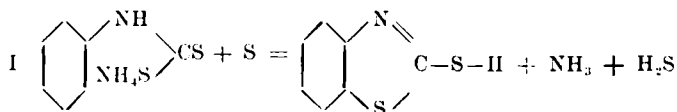
([1]) Giorn. chim. ind. e applicata (agosto 1921). ([2]) Journal ind. eng. chem. **14**, 25 (1922). ([3]) Questa Gazzetta, **52**, 1-29 (1922); **54**, 298 (1924); **54**, 242 (1924). ([4]) Ann **285**. 199.

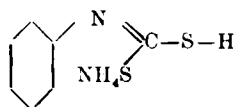
Chiudendo in un tubo tre parti di fenilditiocarbammato ammonico ed una di solfo e riscaldando in stufa a 250° per tre ore si ottiene ammoniaca ed idrogeno solforato, che si sprigionano quando si apre il tubo, ed una massa peciosa giallo bruna quasi totalmente estraibile con soda bollente al 10 %. Acidificando l'estratto alcalino con acido cloridrico diluito si ottiene un abbondante precipitato fioccoso di color giallo bruno. Purificato il precipitato ridisciogliendolo in acetone e scolorandolo con carbone animale, per aggiunta di acqua la sostanza precipita sotto forma di cristallini giallo chiari. Il prodotto puro così ottenuto fonde a 169°-174° e risulta anche all'analisi esser formato da mercaptobenzotiazolo.

trov. %: S 38,46.
per $C_7H_5NS_2$ calc. : 38,35.

Il residuo non estraibile con soda risulta formato da solfo e da pochissimo anilinobenzotiazolo.

La reazione principale che avviene nel processo è la seguente:

$$\text{I}\quad C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\NH_4S\end{matrix}\right>CS + S = C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right>C-S-H + NH_3 + H_2S$$

dove probabilmente il fenilditiocarbammato ammonico reagisce tautomero cioè come:

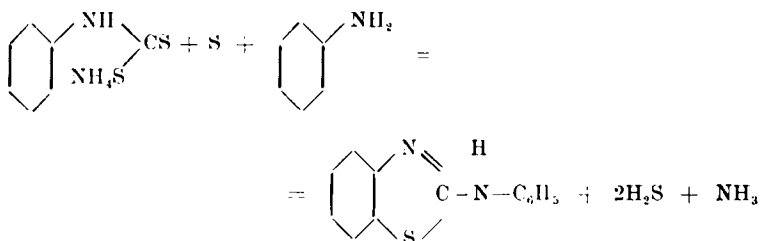
$$C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\NH_4S\end{matrix}\right>C-S-H$$

Il rendimento in mercaptobenzotiazolo aumenta facendo reagire sempre nelle medesime condizioni, 5 parti di fenilditiocarbammato ammonico ed una di solfo, cioè avvicinandosi di più al rapporto dato dalla equazione I, mantenendo però sempre un piccolo eccesso in solfo.

Tentativi per ottenere mercaptobenzotiazolo dal fenilditiocarbammato ammonico a temperatura e pressione più basse.

a) Facendo bollire a ricadere per circa 20 ore una miscela di fenilditiocarbammato ammonico e solfo sciolto in anilina (temp. di ebollizione della miscela 190° circa) si ottiene come prodotti della rea-

zione ammoniaca ed acido solfidrico, che vengono eliminati per il refrigerante, più un abbondante ammasso cristallino misto ad anilina ed allo solfo in eccesso. I cristalli sono solubili in acido acetico al 50 %, bollente e riprecipitano per diluizione. Il prodotto purificato fonde a 150-157° e risulta formato da anilinobenzotiazolo.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH_4S\end{matrix}\!\!>CS + S + C_6H_5NH_2 =$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!\!>C-NH-C_6H_5 + 2H_2S + NH_3$$

b) Facendo bollire a ricadere per circa 20 ore una soluzione rossa di solfo sciolto in solfuro ammonico assieme a fenilditiocarbammato ammonico, si ottengono come prodotti di reazione ammoniaca e pochissimo acido solfidrico, che vengono eliminati per il refrigerante, più un forte deposito di solfo ed una massa cristallina solubile in acqua calda, dalla quale per raffreddamento si separano lunghi cristalli aghiformi. Il prodotto purificato fonde a 152° e risulta formato da monofeniltiourea.

c) Mettendo a reagire in tubo chiuso a 200° e per 3 ore fenilditiocarbammato ammonico e solfo sciolto in solfuro ammonico (cioè le medesime sostanze della prova precedente) si ottengono ammoniaca e pochissimo acido solfidrico che si sprigionano quando si apre il tubo ed una massa peciosa formata da molto solfo e pochissimo mercaptobenzotiazolo.

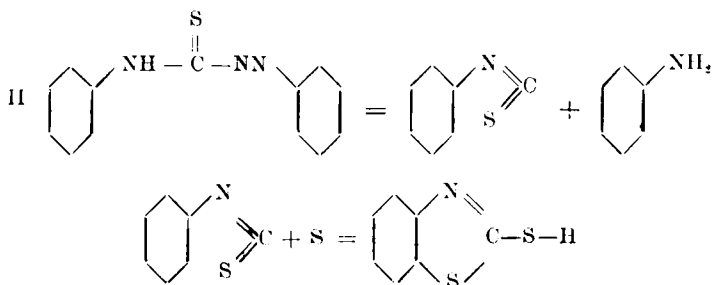
d) Facendo bollire a ricadere per 16 ore circa una soluzione di solfo in benzolo più fenilditiocarbammato (temp. di ebollizione della soluzione 95° circa) si ottiene: un forte sviluppo di ammoniaca e punto di acido solfidrico; dalla soluzione per raffreddamento si separano cristalli di solfo e cristallini lamellari bianchi trasparenti, solubili in acido acetico caldo, riprecipitabili per semplice raffreddamento. La sostanza purificata fonde e 149-150° e risulta formata da tiocarbanilide.

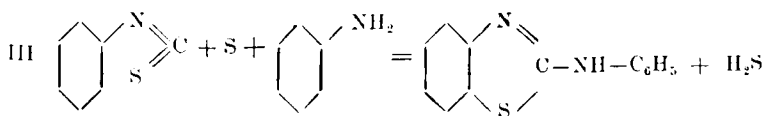
Da queste prove risulta come la formazione del mercaptobenzotiazolo sia legata a determinate condizioni di temperatura e pressione; infatti mentre in *a* data la elevata temperatura di ebollizione della miscela si ottiene di già la chiusura del nucleo solfoazotato con formazione di anilinobenzotiazolo, in *b* e *c* sebbene le sostanze messe a

reagire siano le medesime, solo in c, poichè aumenta la temperatura e la pressione, si ottiene un poco di mercaptobenzotiazolo.

Come fu accennato, E. Romani [5] ha trovato che un buon metodo per ottenere del mercaptobenzotiazolo è quello di scaldare a 250° in tubo chiuso la tiocarbanilide con solfo. Si ammette che si formi come prodotto intermedio l'isosolfocianato di fenile il quale addizioni poi lo solfo dando il mercaptobenzotiazolo. Si ritiene cioè che avvenga la reazione seguente:

$$\text{II} \quad C_6H_5-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH-C_6H_5 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C + C_6H_5NH_2$$

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C + S = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-S-H$$

Sebbene il rendimento in mercaptobenzotiazolo sia buono rispetto al rendimento teorico, la reazione deve esser poco sfruttabile praticamente data la grande quantità di anilina che si libera senza poter ulteriormente reagire per dare altro mercaptobenzotiazolo ed alla possibilità che dell'isosolfocianato di fenile reagisca con solfo e anilina per dare anilinobenzotiazolo, secondo la reazione:

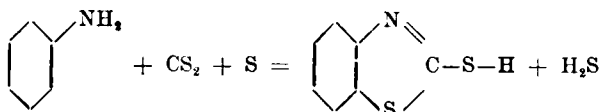
$$\text{III} \quad C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C + S + C_6H_5NH_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-NH-C_6H_5 + H_2S$$

Preparazione del mercaptobenzotiazolo partendo da anilina, solfuro di carbonio e solfo.

Riscaldando in tubo chiuso a 260° e per tre ore una miscela di anilina e solfo sciolto in solfuro di carbonio, si ottiene: idrogeno solforato, che si libera in grande quantità quando si apre il tubo, una

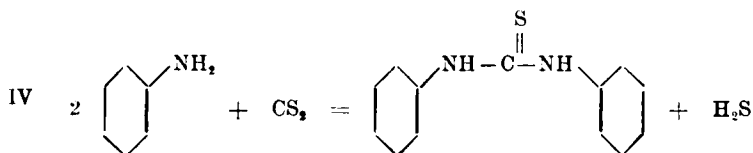
[5] Questa Gazzetta, 52, 1-29 (1922).

massa giallognola fragile costituita massimamente da mercaptobenzotiazolo da poco solfo e pochissimo anilinobenzotiazolo.

Operando con i componenti la miscela nei rapporti dati dalla equazione seguente:

$$C_6H_5NH_2 + CS_2 + S = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C-S-H + H_2S$$

cioè con 5 gr. di anilina, 4,1 di solfuro di carbonio, 1,73 di solfo, si ottengono gr. 7,5 di mercaptobenzotiazolo che corrispondono ad un rendimento dell' 80 % circa.

La formazione del mercaptobenzotiazolo è legata probabilmente ad una prima formazione di tiocarbanilide:

$$\text{IV} \quad 2\, C_6H_5NH_2 + CS_2 = C_6H_5NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NHC_6H_5 + H_2S$$

La tiocarbanilide per riscaldamento dà anilina ed isosolfocianato di fenile, quest'ultimo con solfo da mercaptobenzotiazolo; avviene cioè la reazione II.

L'anilina che si libera nella reazione II reagisce col solfuro di carbonio secondo la IV e così di seguito; cioè tutti i prodotti delle singole reazioni hanno la possibilità di reagire ulteriormente per dare mercaptobenzotiazolo.

Data la facilità con la quale l'anilina si combina con il solfuro di carbonio per dare tiocarbanilide, difficilmente può avvenire la reazione III cioè la reazione dell'anilina coll'isosolfocianato di fenile e solfo per dare anilinobenzotiazolo.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

ROSSI G. e CECCHETTI B. — La protezione dei colloidi sospensoidi.

È noto come i colloidi si dividano, a seconda delle loro proprietà, in colloidi sospensoidi ed in colloidi emulsoidi e sono pure note le proprietà di queste due specie di soluzioni colloidali. Fra tali proprietà, una delle più caratteristiche, che può servire bene alla distinzione dei due tipi di soluzioni colloidali, è data dalla stabilità. Si sa infatti che i sospensoidi sono meno stabili degli emulsoidi e che la massima concentrazione delle soluzioni, raggiungibile coi primi, è, in genere, assai inferiore a quella che si può ottenere coi secondi. Da ciò è derivato un artificio sperimentale per ottenere colloidi concentrati e stabili consistente nel disperdere una data sostanza con mezzi chimici, meccanici, elettrici ecc., anzichè in un solvente puro, in una soluzione colloidale emulsoide. E' possibile così avere in forti concentrazioni e stabile un dato colloide che, se ottenuto in un solvente puro, per esempio nell'acqua, avrebbe solo una concentrazione assai inferiore. Ma come si può spiegare questa stabilizzazione?

Uno di noi (¹) ha già esposto una teoria sullo stato colloidale ed ha supposto, che, mentre le particelle delle soluzioni colloidali sospensoidi tipiche vengono stabilizzate unicamente o quasi da ioni provenienti da speciali elettroliti presenti in soluzione e che sono chiamati precisamente « stabilizzatori », quelle delle soluzioni colloidali emulsoidi vengono stabilizzate, oltrechè da ioni, anche da molecole di solvente unite alle particelle disperse. Ne deriverebbe quindi da ciò che le seconde costituirebbero un *quid-medium* fra soluzioni colloidali sospensoidi e soluzioni vere dato che, in queste ultime, la dispersione verrebbe mantenuta unicamente dalle molecole di solvente unite alle particelle di sostanza sciolta. Si comprende però che le soluzioni colloidali emulsoidi debbono avere una stabilità maggiore delle soluzioni colloidali sospensoidi dato che la stabilizzazione operata da ioni viene aiutata dal solvente stesso, il quale, a differenza di quanto avviene nei sospensoidi tipici, ha una certa affinità per la sostanza dispersa.

Quando l'affinità è tale da poter disperdere, da sola, la sostanza nelle molecole e negli ioni ed è capace di mantenere tale dispersione,

(¹) *Rossi*, questa Gazzetta, 54, I, 227.

si ottiene la soluzione vera la quale non è influenzata, di conseguenza, da quei fattori che annullano il sole colloidale.

Sono noti i fenomeni di adsorbimento che avvengono fra cristalloidi e colloidi ed ai qnali, secondo noi, è dovuta la stabilizzazione delle soluzioni colloidali, come pure sono noti i fenomeni di adsorbimento che si possono verificare fra colloidi e colloidi. Nulla quindi si oppone a pensare che la stabilizzazione dei sospensoidi mediante emulsoidi avvenga per mezzo di un adsorbimento fra le le particelle dell'uno e quelle dell'altro. Se noi pensiamo, ed è il caso più semplice, che unendo ad un colloide sospensoide un emulsoide, ad ogni particella dell'uno si unisca una particella dell'altro, ne risulterà che la soluzione conterrà particelle la cui dispersione sarà mantenuta non solo da ioni adsorbiti ma altresì da molecole di solvente pure adsorbite. La particella potrà così lottare con maggior vigore contro l'energia di superficie e quindi la soluzione contenente tali particelle dovrà possedere una maggiore stabilità.

Si comprende che, tenendo costante il numero delle particelle sospensoidi ed aumentando quelle emulsoidi, maggiore sarà il numero delle seconde che si unirà alle prime cosicchè, nelle particelle disperse) sarà aumentato il numero delle particelle emulsoidi unite. Risulteranno in tal caso particelle che si possono considerare così costituite:

Un nucleo centrale (la particella sospensoide con alcuni ioni uniti) contornato da particelle emulsoidi, le quali, alla loro volta, terranno unite, nella loro sfera esterna, molecole di solvente e ioni. A seconda della concentrazione del colloide, della concentrazione degli elettroliti stabilizzatori, della natura di essi, potranno aumentare o diminuire le molecole di solvente e gli ioni adsorbiti; potranno gli ioni essere adsorbiti solo dalle particelle sospensoidi oppure solo dalle particelle emulsoidi o anche dalle une o dalle altre; certo è che un adsorbimento di ioni caricanti il complesso o nelle particelle sospensoidi o nelle particelle emulsoidi o nelle une e nelle altre deve esistere per spiegare, anche in questo caso, la stabilizzazione operata da speciali elettroliti, la carica elettrica delle particelle e quindi la cataforesi, la coagulazione mediante elettroliti ecc. La nuova soluzione ottenuta mediante stabilizzazione di un sospensoide con un emulsoide conterrebbe dunque particelle la cui dispersione verrebbe mantenuta dall'azione combinata di molecole di solvente e da ioni stabilizzanti.

Poichè le molecole di solvente, per quanto si è detto, conferiscono alle particelle, alle quali sono unite, una stabilità maggiore, rispetto agli elettroliti coagulatori, di quella che è data da ioni stabilizzanti ne deriva che la soluzione colloidale, risultante dall'unione di particelle sospensoidi con particelle emulsoidi, deve avere una maggiore stabilità di quella contenente

solo le particelle sospensoidi, non solo, ma che la stabilità deve essere tanto più forte quanto maggiore è il numero delle emulsoidi in confronto con quelle sospensoidi. Infatti, con l'aumentare delle prime, cresce il numero delle particelle adsorbite. L'esperienza è in pieno accordo e dimostra che una soluzione sospensoide viene tanto più stabilizzata quanta maggiore è la concentrazione dell'emulsoide aggiunto. A questo proposito si possono citare le esperienze del Zsigmondy. Egli chiamò numero d'oro la quantità di emulsoide espressa in milligrammi, che non riusciva più a proteggere dal cambiamento di colore (dal rosso al viola) 10 cc. di una soluzione rossa di oro colloidale al 0,0053-0,0058 % se venivano trattati con 1 cc. di una soluzione di cloruro di sodio (100 gr. di NaCl 900 cc. di H_2O). Tale numero, si comprende, varia da emulsoide ad emulsoide. Altre esperienze sulla protezione dei colloidi sono dovute a Meyer e Lottermoser [2]. Spiegato così il modo, come secondo noi, può avvenire la stabilizzazione dei colloidi sospensoidi mediante emulsoldi, occorre considerare quale potrà essere il comportamento di una soluzione colloidale stabilizzata. Per quanto è stato ammesso da uno di noi la soluzione stabilizzata non contiene più particelle nelle quali l'energia di superficie, tendente ad unirle le une alle altre, sia vinta quasi unicamente da cariche elettriche dovute a ioni adsorbiti. Le particelle delle soluzioni stabilizzate risulterebbero dall'unione di particelle sospensoidi con particelle emulsoidi; le prime stabilizzate unicamente o quasi da ioni, le seconde da ioni e da molecole di solvente. In poche parole quindi le particelle di queste nuove soluzioni sono identiche a quelle di soluzioni emulsoidi perchè, per quanto è stato detto, in queste ultime, l'energia di superficie, tendente a fare assumere alla sostanza sciolta la minima superficie e a formare così il coagulo, è vinta dall'azione combinata dalle molecole del solvente e degli ioni caricanti le particelle stesse. Ne risulta che le soluzioni stabilizzate dovranno avere i caratteri di veri e propri emulsoidi. Vediamo se questo si verifica:

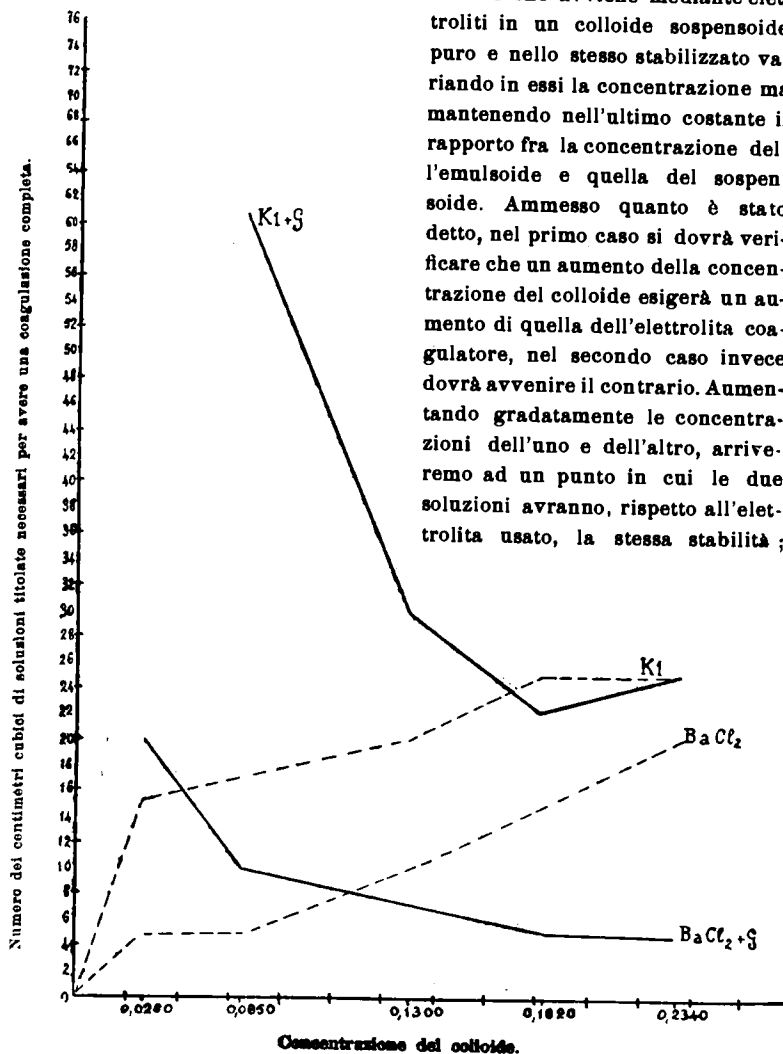
Le soluzioni sono stabili come quelle degli emulsoidi purchè la concentrazione dell'emulsoide aggiunto, raggiunga un determinato limite. L'attrito interno è molto alto analogamente a quanto si verifica negli emulsoidi puri. La schiuma, come avviene negli emulsoidi, si forma facilmente e persiste a lungo. Si verificano quindi nelle soluzioni stabilizzate quelle principali proprietà che sono caratteristiche per gli emulsoidi. Ma vi era un'altra proprietà distintiva ben caratteristica fra sospensoidi ed emulsoidi che, secondo noi, avrebbe potuto costituire un

(2) J. pr. 6, [2] 241.

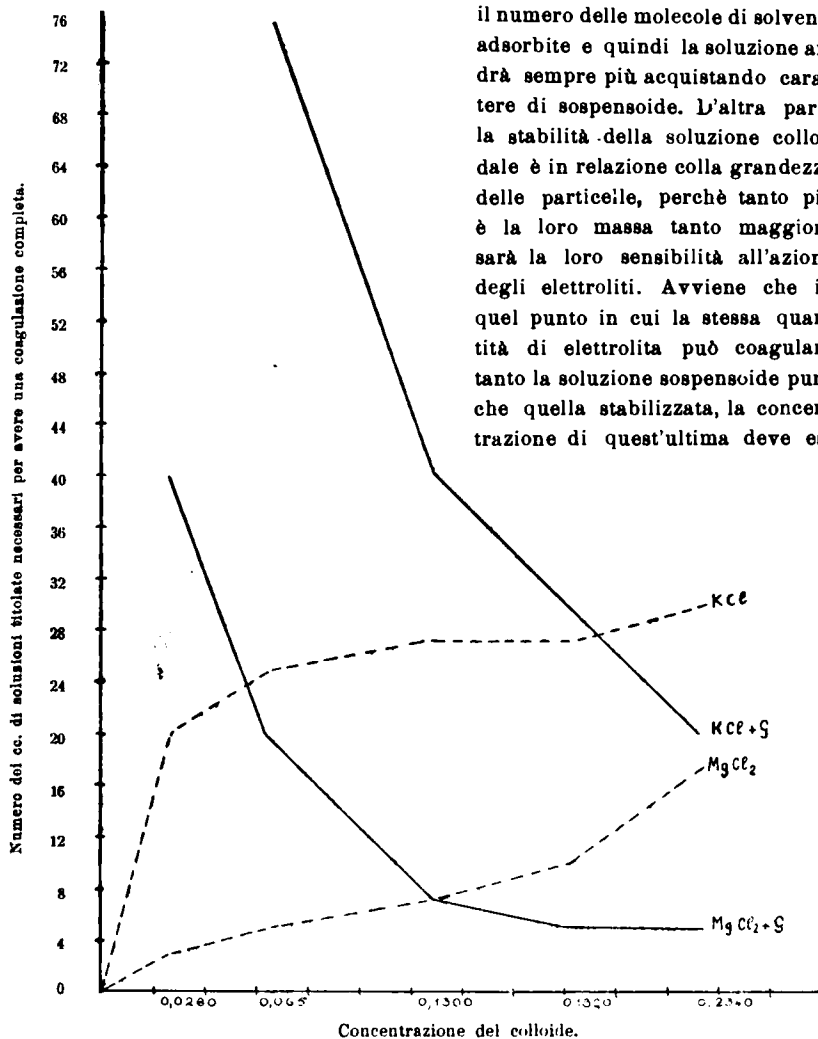
valido appoggio a quanto avevamo ammesso ed era precisamente il diverso comportamento dei due tipi di colloidi verso gli elettroliti coagulatori. Freundlich ha trovato che la concentrazione di una elettrolita coagulatore necessaria per provocare la coagulazione di un colloide sospensoide è una funzione diretta della concentrazione del colloide stesso mentre Wenz [3] ha potuto dimostrare che le cose procedono inversamente per i colloidi emulsoidi e che cioè maggiore è la concentrazione di essi, minore è quella dell'elettrolita necessario a provocare la coagulazione. Ciò è perfettamente concorde con quanto uno di noi aveva supposto circa lo stato colloidale. Infatti, essendo le soluzioni colloidali sospensoidi stabilizzate precipuamente da ioni adsorbiti, è evidente che, per ottenere la coagulazione, sia che avvenga per attacco di ioni neutralizzanti o per distacco degli ioni caricanti le particelle, questa deve essere una funzione positiva della concentrazione dell'elettrolita coagulatore. Negli emulsoidi invece, entrando in azione unioni fra molecole di solvente e particelle disperse, prevarranno in queste combinazioni tanto più le molecole del solvente, quanto più alta sarà la concentrazione del solvente e cioè quanto più diluita sarà la soluzione. Si sa infatti che la stabilità delle soluzioni colloidali emulsoidi è tanto maggiore quanto più alta è la diluizione e che, col crescere della concentrazione, le soluzioni colloidali emulsoidi acquistano sempre più carattere di sospensoide. Ne consegue che nelle soluzioni colloidali emulsoidi, mentre da una parte, col crescere della concentrazione, occorre aumentare quella degli elettroliti per ottenere la coagulazione e cioè per vincere la stabilizzazione operata da ioni, dall'altra parte, col crescere della concentrazione stessa, diminuisce la stabilizzazione operata dal solvente e quindi occorre minore quantità di elettrolita coagulatore. Dato che prevale questo ultimo fatto la risultante dei due è tale da invertire negli emulsoidi la relazione trovata da Freundlich per i sospensoidi circa il potere coagulante e le concentrazioni del colloide e dell'elettrolita coagulatore. Se è vero quanto abbiamo detto circa la natura delle soluzioni colloidali stabilizzate, se è vero che esse sono, in ultima analisi, delle vere soluzioni emulsoidi, dovrà avvenire che la concentrazione degli elettroliti capace di coagularle dovrà essere una funzione inversa della concentrazione del colloide sospensoide presente nella soluzione stabilizzata dato che, tenuta costante la percentuale di emulsoide relativa a quella del sospensoide, il numero di particelle del primo, unite a quelle del secondo, dovrà rimanere costante e costante quindi il grado di stabilizzazione conferito dall'emulsoide.

(3) Z. f. Biol., 22, 1 (1886).

Questa cosa è stata comprovata dalle esperienze che verremo esponendo. Occorrono ancora altre considerazioni: confrontiamo la coagulazione che avviene mediante elettroliti in un colloide sospensoide puro e nello stesso stabilizzato variando in essi la concentrazione ma mantenendo nell'ultimo costante il rapporto fra la concentrazione dell'emulsoide e quella del sospensoide. Ammesso quanto è stato detto, nel primo caso si dovrà verificare che un aumento della concentrazione del colloide esigerà un aumento di quella dell'elettrolita coagulatore, nel secondo caso invece dovrà avvenire il contrario. Aumentando gradatamente le concentrazioni dell'uno e dell'altro, arriveremo ad un punto in cui le due soluzioni avranno, rispetto all'elettrolita usato, la stessa stabilità;

Concentrazione del colloide.

saranno cioè fra loro corrispondenti. Le cose non si fermeranno qui dato che, procedendo oltre, la soluzione stabilizzata dovrà divenire più sensi-

bile all'azione dell'elettrolita della relativa non stabilizzata e ciò per le seguenti ragioni: aumentando la concentrazione della soluzione stabilizzata diminuiscono nelle particelle il numero delle molecole di solvente adsorbite e quindi la soluzione andrà sempre più acquistando carattere di sospensoide. D'altra parte la stabilità della soluzione colloidale è in relazione colla grandezza delle particelle, perchè tanto più è la loro massa tanto maggiore sarà la loro sensibilità all'azione degli elettroliti. Avviene che in quel punto in cui la stessa quantità di elettrolita può coagulare tanto la soluzione sospensoide pura che quella stabilizzata, la concentrazione di quest'ultima deve es-

Concentrazione del colloide.

sere tale che l'azione positiva stabilizzatrice data dalle molecole di solvente unite alle particelle deve controbilanciare quella negativa data

dalla grandezza maggiore delle particelle della soluzione protetta in confronto con quella della soluzione semplice. Quando invece le molecole di solvente unite alle particelle non sono più in numero tale da stabilire questo equilibrio di compenso la soluzione in cui è presente l'emulsoide non sarà più protetta, non solo, ma sarà più sensibile all'azione di elettroliti coagulatori in confronto con quella contenente il puro sospensoide. Ciò infatti viene di mostrato dalle esperienze da noi eseguite.

Farebbe eccezione il solo ioduro di potassio. Occorre però pensare che, purtroppo, il metodo di Schultze da noi seguito, pure essendo per ora il migliore, non è dotato di quella precisione che sarebbe da desiderarsi e che, d'altra parte, occorre tener presente che, nei fenomeni di coagulazione, entra in azione altresì l'affinità fra particelle colloidali e ioni stabilizzanti e coagulanti, affinità che esiste certamente ma sul cui valore, fino ad oggi, alcuna luce è stata fatta. Prima di finire queste premesse teoretiche e passare alla descrizione delle esperienze, crediamo utile fare ancora alcune osservazioni. Non si deve credere che sempre possa un emulsoide stabilizzare un dispersoide. Avviene che trattando un sospensoide con un emulsoide di carica opposta possano verificarsi due fatti:

Si forma un coagulo che non si ridiscioglie.

Si forma un coagulo che si ridiscioglie per ulteriore aggiunta di emulsoide.

In questi casi, avviene sempre la neutralizzazione delle particelle e, non essendo le molecole di solvente sufficienti a mantenere da sole la dispersione, si verifica la formazione del gelo (primo caso). Però, se per la speciale natura dei colloidi reagenti, avviene che una aggiunta ulteriore di emulsoide produca la disunione delle valenze secondarie che si erano saturate fra particelle e particelle durante la formazione del coagulo e l'unione ad esse valenze secondarie libere di particelle emulsoidi aggiunte al sistema ed elettricamente cariche, il coagulo si disperderà nuovamente e le nuove particelle avranno carica uguale a quella dell'emulsoide. Ciò si verifica e spiega il secondo caso. L'aggiunta invece di un emulsoide ad un sospensoide carico dello stesso segno non provoca mai la coagulazione ma, generalmente invece, la protezione la quale acquista un valore tanto più alto quanta maggiore è la concentrazione del primo nella soluzione stabilizzata. Avviene in questa un adsorbimento fra le particelle emulsoidi e sospensoidi semprechè, si comprende, l'affinità delle une per le altre sia tale da vincere la forza repulsiva dovuta alle cariche elettriche.

PARTE SPERIMENTALE.

Si è preparata una soluzione di trisolfuro di arsenico trattando con acido solfidrico una soluzione satura di anidride arseniosa contenente in sospensione dell'anidride stessa. Fu liberata dalla massima quantità possibile di acido solfidrico trattandola all'ebollizione con corrente di idrogeno.

Determinata la concentrazione della soluzione di triosolfuro di arsenico, si prepararono diverse soluzioni a differenti concentrazioni e in ciascuna di queste, usando il metodo di Schultze, si determinò il potere coagulante di soluzioni di ioduro di potassio, cloruro di potassio, cloruro di magnesio e cloruro di bario.

D'altra parte si stabilizzarono le stesse soluzioni con gelatina in modo che la quantità di gelatina, rispetto a quelle del trisolfuro d'arsenico, rimanesse sempre costante e in queste nuove soluzioni, così stabilizzate, si determinò di nuovo il potere coagulante delle soluzioni di ioduro di potassio, cloruro di potassio, cloruro di magnesio e cloruro di bario.

I risultati che abbiamo già interpretati sono quì sotto esposti :

La quantità di soluzione colloidale usata per ogni esperienza fu di cc. 2. I risultati sono riferiti a 100 cc. di soluzione colloidale.

La soluz. di trisolfuro d'arsenico contiene per 100 cc. g. 0,2600 di As_2S_3

La soluz. di gelatina contiene per 100 cc. g. 0,1000 di gelatina

CONCENTRAZIONI	Numero di centimetri cubici di soluzione titolata necessari per ottenere la completa coagulazione di 100 cc. di soluz. colloidale.				CONCENTRAZIONI	Numero di centimetri cubici di soluzione titolata necessari per ottenere la completa coagulazione di 100 cc. di soluz. colloidale				NOTE
	KI N/1 cc.	KCl N/1 cc.	$MgCl_2$ N/10 cc.	$BaCl_2$ N/20 cc.		KI N/1 cc.	KCl N/1 cc.	$MgCl_2$ N/10 cc.	$BaCl_2$ N/20 cc.	
Soluz. As_2S_3 cc. 10 H_2O cc. 90 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,026	15	20	2.5	5	Soluz. As_2S_3 cc. 10 H_2O cc. 89 Soluz. Gelatina cc. 1 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,026 Gelatina » » g. 0,001	—	—	40	20	Nè coll'ioduro di potassio nè col cloruro di potassio si riesce ad ottenere coagulazione completa
Soluz. As_2S_3 cc. 25 H_2O cc. 75 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,0650	17.5	25	5	5	Soluz. As_2S_3 cc. 25 H_2O cc. 72.50 Soluz. Gelatina cc. 2.5 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,0650 Gelatina » » 0,0025	60	75	20	10	
Soluz. As_2S_3 cc. 50 H_2O cc. 50 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,1300	20	27.5	7.5	10	Soluz. As_2S_3 cc. 50 H_2O » 45 Soluz. Gelatina » 5 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,1300 Gelatina » » 0,005	30	40	7.5	7.5	
Soluz. As_2S_3 cc. 70 H_2O cc. 30 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,1820	25	27.5	10	15	Soluz. As_2S_3 cc. 70 H_2O » 23 Soluz. Gelatina » 7 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,1820 Gelatina » » 0,007	22.5	30	5	5	
Soluz. As_2S_3 cc. 90 H_2O cc. 10 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,2340	25	30	17,5	20	Soluz. As_2S_3 cc. 90 H_2O » 1 Soluz. Gelatina » 9 As_2S_3 per 100 cc. g. 0,2340 Gelatina » » 0,009	25	20	5	5	

Di CAPUA Clara. — **Molibdati complessi con basi organiche.**

Come è noto, in molti casi è possibile ottenere sotto forma di complessi tipi di sali non stabili in forma semplice. Seguendo questo concetto più volte ripetuto ([1]), ho preparato una numerosa serie di molibdati di metalli bivalenti con piridina, urotropina, guanidina. In quanto segue ne descrivo il metodo di preparazione, composizione e proprietà.

Molibdati di cobalto piridina.

Mescolando soluzione $^1/_2$N di molibdato di ammonio e nitrato di cobalto con la quantità calcolata di piridina, si ottiene a temperatura ordinaria un precipitato microcristallino di color rosa-pesco, solubilissimo in acqua e negli acidi.

Non si riesce a ricristallizzarlo dall'acqua ; l'alcool lo altera. E' stato lavato con piridina e fatto asciugare tra carta bibula. Il prodotto secco ha dato all'analisi :

Mo 18,14 Co 11,28 N 10,64

valori i quali portano alla formula $MoO_3.CoO.4Py$. Per questo si calcola :

Mo 17,94 Co 11,32 N 10,49.

Se si lava il sale precipitato di fresco con alcool e con etere esso assume un bel colore violaceo. Corrispondentemente varia la sua composizione. All'analisi infatti il nuovo prodotto ba dato i seguenti risultati :

Mo 22,80 Co 14,41 N 7,06 H_2O 7,90

i quali portano alla formula $MoO_3.CoO.2Py.2H_2O$ per cui si calcola :

Mo 23,25 Co 14,28 N 6,78 H_2O 8,73.

Se il primitivo sale rosa viene lavato con piridina e tenuto a peso costante all'aria, il suo colore passa gradatamente da rosa chiaro a viola,

([1]) *N. Parravano e A. Pasta*, questa Gazzetta, 37, 2, 252 (1907).

quindi a viola scuro. Portato a costanza di peso esso presenta la composizione:

Mo 29,09 Co 17,93 N 4,49 H_2O 8,19.

Questa porta alla formula $MoO_3.CoO.Py.2H_2O$ per cui si calcola:

Mo 29,53 Co 18,14 N 4,31 H_2O 8,31.

Se si lava il sale rosa con alcool ed etere e lo si porta a peso costante in essiccatore, il suo colore passa gradatamente dal rosa al viola chiarissimo. Esso contiene allora:

Mo 27,93 Co 18 N 6,71

e corrisponde alla formula $MoO_3.CoO.1^1/_2Py$ per la quale si calcola:

Mo 28,45 Co 17,47 N 6,22.

Dal sale originario $MoO_3.CoO.4Py$, se ne possono perciò derivare altri tre:

$MoO_3.CoO.2Py.2H_2O$ $MoO_3.CoO.Py2.H_2O$ $MoO_3.CoO.1^1/_2Py$

per sostituzione dell'acqua alla piridina o per eliminazione di piridina.

Molibdati di cobalto e urotropina.

Sono stati preparati mescolando soluzione $^1/_2$N di molibdato d'ammonio di nitrato di cobalto con soluzioni di urotropina satura a freddo. Sono tutti colorati in rosa tranne uno.

A temperatura ordinaria l'aggiunta di urotropina provoca la precipitazione di un sale rosa che si scioglie in eccesso di urotropina dando un liquido rosa chiaro. Da questa soluzione cristallizza lentamente un sale viola aghiforme che, lavato con alcool ed etere e asciugato all'aria, ha la seguente composizione:

Mo 25,19 Co 14,63 N 13,58 H_2O 10

questa porta alla formula $MoO_3.CoO.Ur.2H_2O$, per la quale si calcola:

Mo 24,30 Co 14,93 N 14,18 H_2O 9,30.

Se si mantengono le soluzioni di cobalto e di molibdeno intorno a 0° si forma un sale rosa scuro, solubilissimo in acqua. Lavato con alcool ed etere e asciugato all'aria ha dato all'analisi questi risultati:

Mo 35,20 Co 8,77 N 7,58 H_2O 16,57.

Questi valori portano alla formula $5MoO_3.2CoO.2Ur.12H_2O$ per la quale si calcola:

Mo 35,15 Co 8,63 N 8,23 H_2O 15,75

Dalle acque madri del sale precedente $5MoO_32CoO2Ur12H_2O$, le qual sono colorate in rosso, si separa lentamente a freddo un bellissimo sale rosa cristallino. Lavato con alcool ed etere ha dimostrato all'analisi la seguente formula:

$$3MoO_3.CoO.Ur.6H_2O$$

questo sale è stato ottenuto anche per altra via, e darò più oltre i risultati dell'analisi.

Se si mescolano i liquidi a temperature intorno ai 25° si ha un'abbondante precipitato rosa chiaro, pulverulento, solubilissimo in acqua. Lavato con alcool ed etere ed asciugato all'aria, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

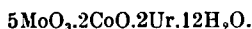
Mo 36,99 Co 11,26 N 6,78 H_2O 14,48

i quali portano ad assegnargli la formula $6MoO.3CoO.2Ur.12H_2O$.

Questa richiede:

Mo 36,33 Co 11,16 N 7,06 H_2O 14,62.

Dalla acque madri del sale precedente, $6MoO_3.3CoO.2Ur.12H_2O$; colorate in rosso chiaro cristallizza a freddo un sale rosa, quasi identico nell'aspetto a quello che cristallizza dalle acque madri del sale:

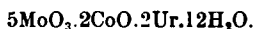
$$5MoO_3.2CoO.2Ur.12H_2O.$$

Lavato con alcool ed etere ha dato all'analisi questi risultati:

Mo 37,36 Co 7,02 N 7,31 H_2O 16,35

che portano alla formula $3MoO_3.CoO.Ur.9H_2O$ per la quale si calcola:

Mo 37,05 Co 7,58 N 7,21 H_2O 16,75.

Se si mescolano soluzioni più diluite delle precedenti e si mantengono intorno a 0° si separa un bellissimo sale rosa chiaro del tutto identico a quello che cristallizza dalle acque madri del sale:

$$5MoO_3.2CoO.2Ur.12H_2O.$$

Infatti esso ha dato all'analisi:

Mo 38,5 Co 7,52 N 7,80 H_2O 14,40.

La sua formula è perciò $3MoO_3.CoO.Ur.6H_2O$ per la quale si calcola:

Mo 38,1 Co 7,80 N 7,42 H_2O 14,40.

Molibdati di cobalto e guanidina.

Da soluzione $^1/_2$N di Co e 2N di molibdato di guanidina precipita a 35-30° un sale viola chiaro. Lavato con alcool ed etere ed asciugato all'aria, esso contiene:

Mo 37,49 Co 23,29 N 1,32 H_2O 12,30

e corrisponde perciò alla formula $12MoO_3.12CoO.Gu.22H_2O$ per cui si calcola:

Mo 37,36 Co 22,95 N 1,36 H_2O 12,87.

Adoperando quantità doppia di molibdato di guanidina precipita a 25-30° un sale viola più scuro, che ha la formula $7MoO_2.7CoO.2Gu.18H_2O$.

All'analisi infatti si è avuto:

Mo 34,45 Co 20,95 N 4,60 H_2O 16,42

mentre il calcolo è:

Mo 34,03 Co 20,90 N 4,25 H_2O 16,43.

Dalle acque madri del sale precedente cristallizza a freddo e lentamente, un bellissimo sale rosso cremisi che ha la formula:

$$2MoO_3.CoO.2Gu.4H_2O.$$

L'analisi ha dato infatti i seguenti risultati:

Mo 34,62 Co 11,32 N 15,67 H_2O 12,78

mentre il calcolato è:

Mo 34,70 Co 10,66 N 15,20 H_2O 13.

Molibdato di nichel e piridina.

Se si aggiunge un eccesso di piridina al liquido ottenuto da carbonato di nichel e anidride molibdica si forma, a temperatura ambiente (15-20°) un sale celeste pallido di aspetto setaceo, solubile in acqua, insolubile in alcool. Lavato con piridina e asciugato con carta bibula possiede la formula $MoO_3.NiO.5Py.H_2O$.

Infatti l'analisi ha dato i seguenti risultati:

Mo 15,87 Ni 9,33 N 10,79 H_2O 3,44

mentre si calcola:

Mo 15,2 Ni 9,28 N 11,08 H_2O 3,84.

Molibdato di nichel e urotropina.

L'analogia che i saggi preliminari mi hanno mostrato esistere fra questi sali e quelli corrispondenti del cobalto mi ha suggerito di usare per la preparazione di essi le stesse precauzioni adoperate per la preparazione di quelli.

Dalle soluzioni a 0° non si separa alcun prodotto, a 45° invece si deposita rapidamente un sale celeste pallidissimo. Lo stesso composto si ottiene a temperatura ordinaria, ma assai lentamente. La sua formula è risultata: $8MoO_3.3Nio.2Ur.36H_2O$.

Infatti all'analisi si è avuto:

Mo 31,89 Ni 7,07 N 6,79 H_2O 26,12

mentre si calcola:

Mo 31,31 Ni 7,17 N 6,85 H_2O 26,75.

Dalle acque madri del sale precedente, $8MoO_3.3NiO.3Ur.36H_2O$, cristallizza lentamente a freddo un bellissimo prodotto celeste turchese che ha la formula $8MoO_3.2NiO.3Ur.16H_2O$.

All'analisi ha dato:

Mo 38,96 Ni 5,6 N 8,11 H_2O 14,11

mentre si calcola:

Mo 38,19 Ni 5,8 N 8,35 H_2O 14,39.

Il sale $8MoO_3.3Ni.3Ur.36H_2O$ è tanto solubile in eccesso di sale di nichel quanto in eccesso di urotropina; da ambedue queste soluzioni cristallizza lentamente a freddo un bellissimo prodotto verde pomo, che ha nei due casi la stessa formula $6MoO_3.3NiO.2Ur.16H_2O$, come si deduce dall'analisi:

trovato Mo 34,57 Ni 10,75 N 6,96 H_2O 17,06
calcolato Mo 34,78 Ni 10,63 N 6,77 H_2O 17,36.

Molibdato di nichel e guanidina.

La soluzione di molibdato di nichel addizionata di un eccesso di molibdato di guanidina lascia cristallizzare piccoli cristalli aghiformi celeste pallido di aspetto setaceo. Il composto lavato con alcool ed etere, ha la formula $6MoO_3.NiO.5Gu.12H_2O$, per la quale si calcola:

Mo 40 Ni 4,08 N 14,1 H_2O 14.

L'analisi infatti ha dato i seguentt risultati:

Mo 39,75 Ni 4,12 N 15 H_2O 15.

Molibdato di magnesio e urotropina.

Si è sciolto il carbonato di magnesio in una quantità pesata d'anidride molibdica in modo da avere molibdato di magnesio. Questo liquido, addizionato in soluzione di urotropina lascia separare un sale bianco cristallino. Lavato con alcool ed etere dimostra di avere la formula $MoO_3.MgO.Ur.10H_2O$.

L'analisi infatti ha dato i seguenti risultati:

Mo 18,87 Mg 4,70 N 11,56 H_2O 35

mentre si calcola:

Mo 19,03 Mg 4,93 N 11,10 H_2O 35,7.

Se la soluzione di molibdato di magnesio si addiziona di un eccesso di piridina si ha invece separazione di molibdato normale di magnesio eptaidrato $MoO_2.MgO.7H_2O$.

Il prodotto contiene infatti:

Mo 30,88 Mg 7,52 H_2O 39,54

mentre si calcola:

Mo 30,92 Mg 7,84 H_2O 40.

Molibdato di manganese e urotropina.

E' stato preparato aggiungendo soluzione di urotropina al 14 % al miscuglio di soluzioni 2N di solfato di manganese e di molibdato di ammonio.

E' un sale giallognolo polverulento, che si decompone con acqua dando ossidoidrato di Mn. Lavato con alcool ed etere, corrisponde alla formula $3MoO_3.2MnO.1Ur.5H_2O$.

Contiene infatti:

Mo 35,98 Mn 14,1 N 6,42 H_2O 11,71

mentre si calcola:

Mo 35,83 Mn 13,68 N 6,96 H_2O 11,21.

Molibdato di manganese e guanidina.

Mescolando soluzione 2N di $MnSo_4$ e satura di molibdato di guanidina, in parti uguali, precipita a temperatura ambiente (15-20°) un sale giallognolo polverulento decomponibile in acqua con formazioni di ossido idrato di Mn.

Lavato con alcool ed etere corrisponde alla formula:

$$12MoO_3.12MnO.1Gu.18H_2O.$$

All'analisi ha dato infatti:

Mo 38,40 Mn 22,76 N 1,32 H_2O 11,2

mentre si calcola:

Mo 38,89 Mn 22,12 N 1,41 H_2O 11,9.

Nel quadro che segue sono riportate le formule di tutti i sali sopradescritti:

$MoO_3.CoO.4Py$	$7MoO_3.7CoO.2Gu.18H_2O$
$MoO_3.CoO.2Py.2H_2O$	$2MoO_3.CoO.2Gu.4H_2O$
$MoO_3.CoO.Py.2H_2O$	$MoO_3.NiO.5Py.H_2O$
$MoO_3.CoO.1^1/_2Py$	$8MoO_3.3NiO.2Ur.36H_2O$
$MoO_3.CoO.Ur.2H_2O$	$8MoO_3.2NiO.3Ur.16H_2O$
$5MoO_3.2CoO.2Ur.12H_2O$	$6MoO_3.3NiO2Ur.16H_2O$
$3MoO_3.CoO.Ur.6H_2O$	$6MoO_3.NiO.5Gu.12H_2O$
$6MoO_3.3CoO.2Ur.12H_2O.$	$MoO_3.MgO.Ur.10H_2O$
$3MoO_3.CoO.Ur. 9H_2O$	$MoO_3.MgO.7H_2O$
$12MoO_3.12CoO.Gu.22H_2O$	$3MoO_3.2MnO.1Ur.5H_2O$

$12MoO_3.12MnO.1Gu.18H_2O$

Come si vede, i molibdati di tipo normale si hanno nel cobalto con la piridina e l'urotropina, nel nichel con la piridina, nel magnesio con la urotropina. La guanidina dà quasi sempre prodotti di composizione complessa.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica della R. Università.

SANOONNINI Carlo e GEROSA Giulia. — Dello smistamento di alcune miscele liquide per azione di sali

In un lavoro precedente (1) uno di noi faceva osservare come dalle determinazioni dei calori di soluzione di sali nelle misoele acquose di non elettroliti o dai calori di mescolanza di non elettroliti con solnzioni saline acquose si sarebbe potuto portare qualche contributo alla conoscenza delle cause che producono le variazioni della solubilità del sale o del non elettrolita nell'acqua per presenza dell'uno nella soluzione acquosa dell'altro.

(1) Rend. Accad. Lincei, [6], I, 488 (1925).

Da considerazioni basate sulla termodinamica Rothmund [2] fece appunto osservare come queste variazioni debbono essere reciproche, e cioè come alla variazione della solubilità del sale nell'áqua per aggiunta di un non elettrolita, debba corrispondere una variazione nello stesso senso nella solubilità del non elettrolita per aggiunta di un sale, e dedusse la nota relazione, ottenuta per altra via anche da Nernst [3]

$$\frac{i}{\eta'} \ln \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1}{\eta} \ln \frac{\eta'_0}{\eta'}$$

dove η_0 e η sono le solubilità del sale nell'acqua e nella soluzione satura dell'altra sostanza, ed η'_0 e η' sono le solubilità di quest'ultima nella soluzione satura del sale ed i è il fattore di correzione di van't Hoff, valevole soltanto per soluzioni diluite ideali, od in altre parole per sostanze molto poco solubili nell'aqua. Quando però si tratta di sostanze molto solubili, la relazione non è più valevole, ma in generale alla variazione in un dato senso della solubilità di una sostanza corrisponde una variazione nello stesso senso della solubilità dell'altra·

Questi fenomeni sono sfruttati nella pratica dei laboratori tanto per la purificazione di molti sali, come pure per la separazione di molte sostanze per lo più organiche, ed in quest'ultimo caso costituiscono uno dei processi di « salatura » più interessanti e più studiati

La trattazione teorica generale degli equilibri nei sistemi ternari di questo tipo è dovuta allo Schreinemakers [4]. Delle numerosissime ricerche sperimentali sull'argomento citeremo soltanto quelle di Snell [5] e di Frankforter e collaboratori [6] come quelle che ci interessano più da vicino, e perchè anche nei lavori di quest'ultimo autore è raccolta un ottima bibliografia dei lavori precedenti. Lo scopo della maggior parte di queste ricerche sperimentali fu quello di ricercare quali sali fossero capaci di produrre la maggiore retrocessione di solubilità dei non elettroliti nell'acqua e viceversa. Da queste ricerche condotte tenendo in considerazione soltanto le relazioni che passano tra i vari sali e l'acqua, risultarono interessanti regolarità tra il « potere di salatura » ed i vari idrati che un sale può formare e si poterono così stabilire regole per la scelta dei sali più adatti a questo scopo.

Per una conoscenza più intima del processo, a nostro parere, debbono ancora tenersi presenti le relazioni tra l'acqua ed il non elettro·

(2) Löslichkeit u Löslichkeitsbeeinflüssung, A. Barth Leipzig, (1907). (3) Z. phys. Chem., 38, 487 (1901). (4) Z. phys. Chem., 22, 93-515 ; 23, 471-649; 59, 647. (5) Journ. phys. Chem., 2, 458 (1898). (6) Journ. phys. Chem., 17, 402 (1913) Journ. Am. Chem. Soc., 36, 1103 (1914).

lita tralasciando quelle tra quest'ultimo ed il sale soltanto quando il sale è praticamente insolubile nel non elettrolita stesso.

Esaminando i sistemi ternari analoghi a quelli sinora considerati e che furono già studiati, si osserva che, nei casi in cui si ha formazione di due strati liquidi soltanto in miscele ternarie, tra l'acqua ed il non elettrolita corrono in generale relazioni del tutto particolari. Così i casi più noti e meglio studiati sono appunto quelli riguardanti le miscele di acqua ed alcooli, le quali, come è ben noto, si formano con sviluppo di calore, e le miscele di acqua ed acetone, i calori di mescolanza delle quali vennero determinati da uno di noi [7]. Non si deve tuttavia ritenere necessaria la presenza di una sostanza organica, poichè anche da soluzioni concentratissime di ammoniaca, che si formano con sviluppo di calore, si può avere formazione di due strati liquidi per aggiunta di carbonato ammonico [8].

Lo sviluppo di calore che si ottiene per la mescolanza di due liquidi viene attribuito alla formazione di composti molecolari tra i due liquidi, tuttavia questo non è il solo processo che può avvenire all'atto della mescolanza: contemporaneamente si possono avere anche processi di dissociazione di molecole complesse di uno od ambedue i liquidi accompagnati da effetti termici e, rigorosamente parlando. il calore di moscolanza deve ritenersi perciò come la somma algebrica di due effetti termici contrari corrispondenti ai due processi.

Non è inoltre da escludere la formazione di composti endotermici, ma, come Kremann [9] fa osservare, sull'esistenza di questi non si possono ottenere dati da misure di questo genere.

Che le relazioni che corrono tra l'acqua ed il non elettrolito debbano interessare il fenomeno di cui si tratta, lo si può già dedurre dalle variazioni che subiscono i calori di soluzione dei sali nell'acqua quando in essa sia presente una certa quantità di non elettrolita, il valore delle quali può essere facilmente determinato, quando le sostanze saline sono praticamente insolubili nel non elettrolita.

Le determinazioni di questi valori si limitano, a quanto ci consta, a quelle di de Forcrand [10] per miscele di acqua ed etere etilico e a quelle di Tanatar [11] e Kolossowski [12] per miscele di acqua ed alcool etilico ed alcool metilico.

Da queste misure risulta che il calore di soluzione di molte sostanze nelle sopradette miscele di solventi è di molto superiore a quello nell'acqua pura, e che inoltre le differenze variano col variare della

(7) Loc. cit. (8) *Newth*, J. Chem. Soc., **77**, 775 (1900). (9) *Ahrens Sammlung*, 23. 1 (1917). (10) Compt. Rend., (1886). (11) J. Russ. Chim., et Phys, **47**, 1279 (1915). (12) Z. phys. Chem., **81**, 213 (1913); **83**, 79 (1913).

natura della sostanza e colla percentuale dell'alcool nella miscela. Per un dato sale la massima variazione si ha circa per quella miscela che corrisponde al massimo calore di mescolanza. Kolossowski, al quale si debbono le ricerche più sistematiche, ricercando la causa del maggior assorbimento di calore nella dissoluzione del sale nel solvente misto, affaccia la plausibile ipotesi che questa eccedenza del calore di soluzione sia dovuta ad una decomposizione più o meno profonda del complesso formato dai due liquidi prodotta dalla presenza del sale. La massima variazione nel calore di soluzione viene quindi ad aversi per la miscela dei due liquidi che corrispondono al massimo sviluppo di calore, poichè a questa corrisponderà a sua volta la maggiore concentrazione di molecole complesse.

Tutte queste determinazioni pertanto si riferiscono a concentrazioni molto piccole di sale e a miscele di liquidi che si formano con sviluppo di calore.

Dato poi che appunto per queste miscele il processo della salatura pare avvenga con maggiore facilità, ci sembrò interessante, per la conoscenza di questi fenomeni di retrocessione reciproca di solubilità, di determinare alla concentrazione più elevata possibile i calori di soluzione di quei sali coi quali questi fenomeni avvengono in modo più spiccato. In queste prime ricerche, anche per la maggiore facilità di interpretazione dei risultati, ci limitammo a quei sali che si depositano anidri dalle loro soluzioni acquose e che sono da ritenersi praticamente insolubili nel non elettrolita.

È ora da ricordare come recentemente Manchot, Jahrstofer e Zepter ([13]) dalle diminuzioni di solubilità di alcuni gas in soluzioni acquose di molti sali, processo analogo a quello in esame, abbiamo concluso per una diversa idratazione degli ioni e delle molecole dei sali. Come in questo caso, così anche nel nostro si può ritenere che una parte dell'acqua venga resa « inattiva », dalla presenza del sale per la dissoluzione del non elettrolita, e come dalla presenza di non elettroliti nell'iacqua una parte di essa venga resa « inattiva » per la dissoluzione del sale. Che questa inattivazione poi sia sempre dovuta a formazione di molecole complesse tra l'acqua ed il sale od anche tra l'acqua ed il non elettrolita, non lo si può asserire senz'altro, poichè esiste la possibilità di un legame puramente elettrostatico tra gli ioni del sale e le molecole neutre dell'acqua, e quindi non si può pensare a un processo di ripartizione vero e proprio dell'acqua tra il sale e l'altra sostanza nel senso dell'affinità chimica. Ad ogni modo quanto più elevata è la concentrazione del sale nella miscela dei due liquidi, tanto maggiore

([13]) Z. anorg. allgem. Chem., 141, 38 (1924).

sarà la quantità di complesso tra questi che viene scissa, e, siccome questa scissione, come anche la dissoluzione dei sali usati, avviene con assorbimento di calore, tanto maggiore sarà il calore di soluzione dei sali stessi in una data miscela di acqua e non elettrolito.

D'altra parte quanto è maggiore il contenuto salino tanto maggiori saranno le variazioni nei calori di mescolanza, e quindi per noi era del massimo interesse avere dati per le concentrazioni più elevate tanto del sale come del non elettrolito.

Tuttavia con un semplice calorimetro di Berthelot, come quello a nostra disposizione per queste concentrazioni, le misure dirette dei calori di soluzione risultarono sempre molto incerte per la lentezza dello stabilirsi degli equilibri, cosicchè tutti i metodi per la correzione delle letture termometriche si trovarono insufficienti per dare valori attendibili. Dopo poche misure preliminari queste determinazioni dirette vennero abbandonate, poichè si trovò che si ottenevano valori molto più sicuri dalla determinazione dei calori di mescolanza del non elettrolito coll'acqua sola o con una soluzione dei sali. Infatti ad uu aumento del calore negativo di soluzione del sale deve corrispondere una uguale diminuzione del calore positivo di mescolanza dell'acqua con non elettrolito e, tenendo conto delle quantità di acqua e di sale, dalle differenze tra i calori di mescolanza, si può risalire ai calori di soluzione per la concentrazione finale.

Tanatar tentando per primo un confronto tra i calori di mescolanza di acqua ed alcool etilico e le variazioni dei calori di soluzione in queste miscele cadde evidentemente in errore di calcolo, per cui giunse a concludere che l'aumento del calore negativo di soluzione era di molto maggiore del massimo sviluppo di calore di mescolanza dei due liquidi.

Per potere seguire coi dati termochimici lo stabilirsi degli equilibri in miscele di questo tipo, crediamo opportuno riassumere brevemente le caratteristiche dei sistemi ternari corrispondenti, nei quali si ha formazione di due fasi liquide soltanto in presenza di tutti tre i componenti. A questo tipo principale corrispondono parecchi sottotipi, dovuti al modo col quale si separano i componenti e di esso il più semplice corrisponde al nostro, e cioè alla deposizione del sale anidro ed alla separazione del non elettrolita come soluzione acquosa concentrata. Per la formazione di due fasi liquide a temperatura costante l'equilibrio del sistema diventa invariante, e la composizione dei due liquidi in equilibrio — delle due « soluzioni coniugate » — rimane perfettamente definita. I punti che rappresentano le composizioni dei due liquidi coniugati appartengono a una curva, detta « curva binodale » che è il luogo di tutte le soluzioni coniugate. Un punto di questa corrisponde ad una

soluzione omogenea, caratterizzata dal fatto che, a temperatura costante, basta una minima alterazione delle concentrazioni per provocare separazione di due fasi liquide. e che deve perciò considerarsi come un punto critico di solubilità ternaria.

Per quanto è stato sopra detto le nostre ricerche si sono limitate alle miscele di acqua ed acetone, e di acqua ed alcool etilico.

È noto come il calore di mescolanza varii col variare della temperatura e come si possa dare il caso che miscele, che ad una data temperatura si formano con sviluppo di calore, a temperatura superiore si formino invece con assorbimento ed anche come miscele che si formano con sviluppo di calore sino ad una data concentrazione di un componente si formino con assorbimento per concentrazioni superiori. Per aver quindi dati esatti, si dovrebbe sperimentare con un calorimetro a temperatura costante, ma, come vedremo, i valori che ci interessano hanno grandezze relative tali che le conclusioni che se ne possono trarre non sono infirmate dall'errore che si può commettere usando un calorimetro ordinario. Ad ogni modo è da tenere presente che tutti i calori di mescolanza vennero determinati entro un intervallo delle temperature iniziali non superiori a tre gradi e precisamente tra 17° e 20°.

TABELLA I.

CALORI DI MESCOLANZA acqua ed acetone a 16°-18°			CALORI DI MESCOLANZA acqua ed alcool a 16°-18°		
acetone °/o	calore specifico	calorie per 100 gr.	alcool °/o	calore specifico	calorie per 100 gr.
9,8	0,995	379,5	5,0	1,012	280,0
20,0	0,975	612,5	10,0	1,020	522,0
25,0	0,965	676,8	15,0	1,025	720,0
30,0	0,950	735,0	20,0	1,030	859,0
35,0	0,936	745,0	25,0	1,025	924,5
40,0	0,924	716,0	30,0	0,999	939,0
50,0	0,878	635,0	35,0	0,980	907,0
60,0	0,841	505,0	40,0	0,970	849,0
—	—	—	45,0	0,958	781,0
—	—	—	50,0	0,925	701,0
—	—	—	65,0	0,823	461,0

Per il calcolo dei calori di mescolanza ci servimmo, per le miscele di acqua ed acetone, dei calori specifici tra 14° e 20° già determinati da uno di noi, e per le miscele di acqua ed alcool di quelli già determinati da Bose [14].

[14] *Bose*, phys. Chem. **58**, 585 (1907).

Per la determinazione dei calori specifici delle miscele contenenti sali dovemmo al solito ricorrere al metodo di Marignac.

Per la determinazione dei calori di mescolanza ci servimmo di un dispositivo analogo a quello usato per i calori di neutralizzazione: il vaso calorimetrico era costituito da un bicchiere di argento dorato internamente della capacità di circa 500 c. c., chiuso da un coperchio di ebanite, attraverso il quale passavano un termometro di Beckmann, l'agitatore meccanico e la coda di una pipetta a robinetto, nella quale veniva posto il liquido che si voleva mescolare colla soluzione salina contenuta nel vaso calorimetrico. Di tutte le parti dell'apparecchio in contatto col liquido venne accuratamente calcolato l'equivalente in acqua.

I liquidi erano conservati in grandi vasi posti nell'immediata vicinanza del calorimetro e lasciati a sè per qualche giorno perchè assumessero la stessa temperatura, ad ogni modo la loro temperatura era controllata prima dell'esperienza, tenendo conto poi delle eventuali differenze.

I calori di mescolanza dei liquidi puri vennero determinati di nuovo per ottenere dati direttamente confortabili con quelli delle esperienze ulteriori.

Gli sviluppi di calore vennero sempre riferiti a 100 grammi di miscela.

Già dalle differenze tra questi valori e quelli che vennero poi ottenuti colle soluzioni saline, per quanto si è visto, si sarebbero potute trarre le deduzioni che ci interessano, ma volendo anche determinare le variazioni dei calori di soluzione dei sali nei solventi misti, fu necessario, per avere anche in questo caso dati direttamente comparabili, determinare i calori di soluzione nell'acqua pura di quei sali, le soluzioni dei quali vennero poi usate per i calori di mescolanza.

In queste prime ricerche vennero usate solo soluzioni di cloruro sodico e di cloruro potassico, per i caratteristici equilibri che anche a temperatura ordinaria si stabiliscono tra questi due sali e le miscele di acqua ed acetone ed acqua ed alcool etilico e che si possono riassumere così:

Cloruro sodico-acqua-acetone: oltre —3,8° [15] si ha formazione di due strati liquidi; cloruro potassico-acqua-acetone: a temperatura ordinaria non si ha formazione dei due strati, che comincia soltanto a 32° [16]; cloruro sodico-acqua-alcool: a temperatura ordinaria non si ha formazione di due strati; cloruro potassico-acqua-alcool: id. id.

La solubilità dei due sali nell'acqua diminuisce rapidamente per aggiunta tanto di acetone come pure di alcool.

Le determinazioni dei calori di soluzione dei due sali nell'acqua vennero seguite usando le solite precauzioni.

[15] *Schreinemekers*, Die ternären Gleichgewichte III.; *Braunschweig* (1913); *F. Vieweg* e *Sohn*. [16] *Snell*, loc. cit.

I sali venivano calcinati e poi ridotti in polvere fina omogenea setacciandoli, per rendere più rapido il processo di dissoluzione, poi venivano posti in essicatore ad acido solforico, posto anch'esso nell'immediata vicinanza del calorimetro, dove erano lasciati per parecchi giorni prima dell'esperienza.

Il movimento dell'agitatore in tutte le esperienze era regolato in modo che per la durata dell'esperienza, circa quindici minuti, non si notasse alcuna variazione di temperatura.

Le soluzioni così ottenute servivano per le determinazioni dei colori specifici.

Per poter poi ottenere, con approssimazione sufficiente per il nostro scopo, i calori di soluzione anche a concentrazioni molto elevate, per le quali non è possibile ottenere valori attendibili da misure dirette col calorimetro a disposizione, vennero determinati anche i calori di diluizione di soluzioni concentrate dei due sali, con un procedimento analogo a quello usato per i calori di mescolanza.

Calcolando infatti i valori teorici per queste concentrazioni da quelli ottenuti per le concentrazioni alle quali si può ritenere raggiunto il calore iniziale di soluzione, ciò che per i due sali praticamente si ha quando un grammo di sale si scioglie in 100 grammi di acqua, e sottraendo da essi i calori di diluizione dalla concentrazione alla quale si vuole conoscere il calore di soluzione a quella in cui è raggiunto il calore iniziale di soluzione, si ottengono cosi, con approssimazione sufficiente per le nostre ricerche, i calori di soluzione di soluzioni concentrate. Anche in questo caso, per potere confrontare questo effetto termico con quello ottenuto in solventi misti, esso venne sempre riferito a 100 grammi di soluzione.

I calori molecolari che si possono calcolare dai valori ottenuti alle varie concentrazioni sono in buon accordo con quelli di altri sperimentatori.

A quanto ci consta, non erano mai state fatte determinazioni di calori di soluzione di questi sali in miscele di acqua e di acetone; noi abbiamo eseguito alcune determinazioni dirette, come misure di orientamento per concentrazioni non molto elevate dei due sali. Alcune determinazioni in miscele di acqua ed alcool ci servirono di confronto con quelle ottenute da altri sperimentatori. Vennero scelte miscele non molto ricche di acetone o di alcool perchè in esse la dissoluzione del sale avviene molto rapidamente, e perchè come si poteva dedurre dalle misure di Tanatar e di Kolossowski, in esse le variazioni dei calori di soluzione avrebbero raggiunti valori elevati.

Tabella II.

Calori di soluzione del cloruro sodico in acqua.

Grammi di sale	Grammi di acqua	Sale per 100 gr di acqua	Sale per 100 gr. di soluz.	Mole di acqua par un sale	CALORE specifico della soluz.	Abbassamento di temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	Calore mol. di soluz.
—	100,00	1,00	—	—	—	—	—	22,0	—
3,048	260,80	1.17	1.15	277,0	0,986	0,250	68,5	25,9	1297
2,646	190,42	1,42	1,40	233.8	0.983	0,279	58,8	27,9	1251
2,859	129,81	2,20	2,15	147,0	0,974	0,430	61,7	46,5	1236
11,663	178,05	7,14	6,18	49,6	0.926	1,025	202,8	100,6	819
—	—	15,00	13,04	21,6	—	—	—	174,0	678
—	—	26,71	20.72	12.4	—	—	—	274,0	598
—	—	28,20	22,01	11,5	—	—	—	285,0	589
—	—	35,51	26.25	9,2	—	—	—	332.0	547

Tabella III.

Calori di soluzione del cloruro potassico in acqua

Grammi di sale	Grammi di acqua	Sale per 100 gr di acqua	Sale per 100 gr. di soluz.	Mole di acqua par un sale	CALORE specifico della soluz.	Abbassamento di temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	Calore mol. di soluz.
—	100,00	1,00	—	—	—	—	—	60,0	—
2,138	167,15	1,27	1,26	324,0	0,982	0,720	131.2	77,0	4534
3,891	201,08	1.97	1,92	214,0	0,971	1,025	225,4	108.6	4508
4,900	194,57	2,51	2,45	164,3	0.966	1,428	286,0	146.3	4416
10.543	188,46	5,61	5,29	74.1	0,928	3,090	613,0	309,2	4118
—	—	14,51	12,68	28,5	—	—	—	716,0	3685
—	—	29,35	22.71	14,08	—	—	—	1270,0	3212
—	—	32.28	24,41	12.82	—	—	—	1348.0	3123

TABELLA IV.

Calori di diluizione delle soluzioni di cloruro potassico			Calore di diluizione delle soluzioni di cloruro sodico		
Concentrazione iniziale gr. KCl per 100 H_2O	Concentrazione iniziale gr. KCl per 100 H_2O	Calorie per 100 grammi Soluz. iniziale	Concentrazione iniziale gr. NaCl per 100 H_2O	Concentrazione finale gr. NaCl per 100 H_2O	Calorie per 100 gr. soluz. iniziale
32.3	29,4	14,0	35.5	15,2	224,1
32.3	14,6	112,2	25,9	2,55	207,3
29,4	14,6	97,0	28,4	15,2	154,0
29,4	2,1	108,0	25.9	—	—

Alcune altre misure orientative ci dimostrarono subito che i calori di mescolanza dell'acetone e dell'alcool colle soluzioni saline sono in generale molto più piccoli di quelli coll'acqua pura, e come appunto ad una variazione nei calori di mescolanza ottenuta per una data concentrazione di sale, corrisponda una variazione uguale, ma di segno contrario nei calori di soluzione per quella concentrazione.

Nelle tabelle seguenti sono appunto raccolti i valori dei calori di soluzione dei due sali in miscele di acqua ed alcool, in queste venne riportata la quantità di acqua presente, e le concentrazioni saline si debbono riferire sempre a questa quantità.

Da queste esperienze risulta che anche alle piccole concentrazioni raggiunte, i calori di soluzione dei due sali sono sempre superiori a quelli in acqua pura. E' inoltre da osservare che le variazioni avute per il cloruro sodico sono superiori a quelle osservate per il cloruro potassico, e che per ognuno dei due sali si hanno maggiori differenze colle miscele di acqua ed alcool che non colle miscele di acqua ed acetone. E' da ricordare a questo proposito che il calore di mescolanza dell'acetone coll'acqua è, per la medesima percentuale in peso, inferiore a quello dell'alcool coll'acqua.

Nelle tabelle seguenti sono raccolti i calori di mescolanza dell'acetone e dell'alcool con soluzioni ad elevato tenore dei due sali. Per la determinazione di questi valori le esperienze procedevano nel modo seguente: una data quantità di soluzione salina veniva pesata nel vaso calorimetro e per la quantità di acqua presente in essa veniva calcolata la quantità di acetone od alcool necessaria per dare la miscela voluta, ed un volume corrispondente ad essa veniva posto nella pipetta sovrastante il vaso calorimetro, procedendo poi al solito modo.

Tabella V.

Calori di soluzione del cloruro sodico e del cloruro potassico in miscele di acqua ed acetone, e di acqua ed alcool etilico.

	Grammi di sale usati	Grammi di acqua usati	Grammi di sale per 100 di acqua	Grammi di sale per 100 soluz.	Mole di acqua per 1 di sale	Calore specifico	Abbass. di temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	Calore mol. di soluz.
NaCl in acetone 20 %	2,099	163.50	1,28	1,27	252,7	0,946	0,280	58,60	35,38	1618
	3,740	165.55	2.26	2,21	143,6	0,935	0,491	103,44	61,08	1579
KCl in acetone 20 %	2,277	160.30	1,43	1,41	291,0	0,970	0.666	138,6	85.20	4612
	3,094	161,31	1,94	1,91	215,8	0,966	0 940	198,6	120,80	4712
	3,820	160,70	2,43	2,38	174,0	0,960	1,130	239,4	142,20	4450
NaCl in alcool 20,1 %	1,805	161.65	1,11	1,10	290,7	1,022	0,390	86,7	53,1	2790
	3,102	161,10	1,92	1.89	169.0	1,008	0,670	147,7	90,1	2740
	3,763	166,25	2,26	2,21	143,4	1,000	0,785	177,3	104,3	2700
KCl in alcool 20,1 %	2,451	160,00	1.53	1.51	270,0	1.042	0,885	199,2	122,7	6000
	3,248	162,50	1,99	1,89	207,0	1,040	1,150	263.2	158,8	5923
	4,160	166,90	2,49	2,43	166,0	1,033	1,440	337,4	197,3	5637

Tabella VI.

Calori di mescolanza acetone e soluzione di cloruro sodico (gr. 11,40 NaCl per cento gr. soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi di acetone usati	Percentuale acetone	Calore specifico	Innalzamento temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	OSSERVAZIONI
148,18	131,36	6.91	5.0	0,876	1,95	292,0	209,8	
179,26	158,81	39.70	20,0	0,878	5,20	1070,1	528,4	
166,70	147,71	49,23	25.0	0,870	5,95	1201.7	611,3	
153,31	135,80	58,23	30,0	0,863	6,32	1241,0	639,7	
241,01	144,89	78,01	35.0	0,855	6,39	1409,5	632,3	
110,10	97,46	64,97	40,0	0,843	6.38	1035,0	636,0	
105,59	93,83	93,83	50,0	0,810	6,35	1113,2	593,2	
107,86	95,50	116,81	55.0	0,790	5,53	1058,0	498,0	si formano due strati
94,55	83,77	122,80	60.0	0,765	4.66	839.7	467,0	» »

Tabella VII.

Calori di mescolanza acetone e soluzione di cloruro sodico (gr. 20,35 NaCl per cento gr. soluzione).

103,41	82,36	9,31	10,0	0.810	3,14	304,7	324,0	
182,77	145,50	25,20	15.0	0,810	4,06	740,8	418,1	
192,19	153,10	38,28	20,0	0 808	4,65	930,6	486,3	
185,48	147,81	49,21	25,0	0,804	5,33	1082,6	546,8	la mescol. avviene lentam.
123.38	98,28	42,12	30,0	0,796	5,20	753,6	539,6	si formano due strati
116,55	92,03	49,99	35.0	0,786	4,73	685,0	477,7	» »

Tabella VIII

Calori di mescolanza acetone e soluzione di cloruro potassico (gr. 12,68 KCl per cento gr. di soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi di acetone usati	Percentuale acetone	Calore specifico	Innalzamento temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	OSSERVAZIONI
153,91	134,42	7,07	5,0	0,848	2,14	322,1	227,7	
141,62	123,60	13,14	10,0	0,849	3.70	539,4	399,8	
111,70	97,54	24,48	20,06	0,844	6,07	782,7	610,0	
117,62	102,70	34,23	25,0	0,842	6.52	924,8	675,5	
117,80	102,91	42,90	30,0	0,836	6,97	1034,0	709,4	
130,43	113,80	59,73	34,4	0,827	7,20	1207,8	696,3	
114,10	99,63	66,42	40,0	0,813	7,10	1141,8	686,7	
97,61	85,22	85,22	50,0	0,772	6,50	1008,0	591,5	
92,20	80,50	120,71	60,0	0,750	6,11	1043,5	518,4	a concentraz. super. in acetone precipita sale

Tabella IX.

Calori di mescolanza acetone e soluzione di clorura potassico (gr. 19,85 KCl per cento gr. di soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi di acetone usati	Percentuale acetone	Calore specifico	Innalzamento temperat.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.	OSSERVAZIONI
189,19	152,61	16,85	10,0	0,810	3,77	681,6	404,5	
195,17	156,73	27,64	15,0	0,815	5,13	1003,0	544,1	
211,24	169,50	42,35	20,0	0,818	6,31	1381,9	657,1	precipita sale
159,17	127,29	42,45	25,0	0,812	7,34	1304,7	772,3	» »
158,10	12 ,70	54,52	30,0	0,805	7,96	1471,0	812,7	» »
								» »

Tabella X.

Calori di mescolanza alcool etilico e soluzione di cloruro sodico (gr. 11,40 NaCl per cento gr. soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi alcool usati	Percent. alcool	Calore specifico	Innalzam. temper.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.
144,85	128,31	17,90	10,0	0,930	4,33	715.8	489,6
126.02	109,98	27.51	19.4	0,948	5.58	889,0	646,5
130,29	115,51	34,63	23,1	0.935	5.99	980,9	653,6
124.80	109,49	36,77	25,0	0,920	5.60	925,1	627,2
86,48	76,62	41,25	35,0	0,900	5,40	696,2	591.2

Tabella XI.

Calori di mescolanza alcool etilico e soluzione di cloruro sodico (gr. 20,35 NaCl per cento di soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi alcool usati	Percent. alcool	Calore specifico	Innalzam. temper.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.
159.63	127,90	6.73	5,0	0,795	1.88	274.8	217,6
108.81	87,20	9,69	10,0	0,808	3.20	351,2	362,5
152.03	121,01	30.64	20,0	0,820	4.95	770,1	505,7

Tabella XII.

Calori di mescolanza alcool etilico e soluzione di cloruro potassico (gr. 12,68 KCl per cento di soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi alcool usati	Percent. alcool	Calore specifico	Innalzam. temper.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.
178,82	165,15	17,35	10,0	0,875	4,14	622,6	358,8
115,44	100,80	25,20	20,0	0,890	6,17	808,7	641,8
117,46	102,49	43,94	30.0	0,900	6.93	1103,2	763,5
107,55	93,91	50,57	35,0	0,889	6,88	830,9	676,2
123,70	110,49	72,01	40.0	0,870	6,36	1172,6	642,1
91,82	80,20	65,21	45,0	0.850	5,89	870,8	597.3

Tabella XIII.

Calori di mescolanza alcool etilico e soluzione di cloruro potassico (gr. 19,85 KCl per cento gr. soluzione).

Grammi soluzione usati	Grammi d'acqua presenti	Grammi alcool usati	Percent. alcool	Calore specifico	Innalzam. temper.	Calorie totali	Calorie per 100 gr.
179,51	143 01	16.00	11,1	0,870	2,73	502.5	316,0
158.53	126,21	31,56	20,0	0,885	3,24	590,4	374,3
137,70	109,70	43,85	30,0	0.874	4.29	740,6	482,5

Le calorie totali sviluppate sono riferite soltanto al peso complessivo dell'acqua e dell'acetone o dell'alcool.

Le miscele coll'acetone, ad eccezione di quelle contenenti le minori quantità di questo componente, anche colla soluzione più diluita di cloruro sodico, sviluppano una quantità di calore notevolmente inferiore di quella coll'acqua pura e la massima differenza, concordemente a quanto si è detto, si ha per la miscela che corrisponde al massimo sviluppo di calore (circa 35 % di acetone). Le differenze sono ancora più sensibili colla soluzione più concentrata di cloruro sodico.

Colla soluzione meno concentrata di cloruro potassico e per le miscele meno ricche di acetone si ripete il caso già visto sopra e cioè i calori di mescolanza sono superiori a quelli coll'acqua pura, anzichè essere inferiori come era da attendersi. Per le soluzioni più concentrate in cloruro potassico poi le mescolanze coll'acetone avvengono sempre con uno sviluppo di calore maggiore di quello coll'acqua pura.

Analizziamo ora il complesso dei fenomeni che può portare a questi risultati. La diminuzione del calore di mescolanza nelle soluzioni saline per quanto abbiamo visto si può attribuire alla « inattivazione » di una parte dell'acqua per la presenza del sale, per cui la quantità di acqua che si mescola con l'acetone con effetto termico positivo, sarà inferiore a quella totale presente, e gli sviluppi di calore si vengono così a riferire ad una quantità inferiore di miscela di quella calcolata sulle quantità totali di acqua ed acetone, ma però con una percentuale più forte di acetone. Reciprocamente la presenza di quest'ultimo « inattiva » una parte dell'acqua per la dissoluzione del sale in modo che aumenta la concentrazione del sale nell'acqua « attiva » e si potrà così avere un calore di concentrazione positivo, il quale, essendo di segno contrario, può anche assumere valori tali da mascherare in parte o da superare le variazioni dei calori di mescolanza. Questi ultimi fenomeni avverranno per le soluzioni saline più concentrate, per le quali i calori di concentrazione hanno il massimo valore e colle soluzioni di quei sali che inattivano una piccola quantità di acqua, e colle quali cioè si hanno le minori diminuizioni nei calori di mescolanza. Quando poi nelle miscele ternarie si oltrepassa il limite di solubilità del sale, e questo si deposita allo stato solido, agli effetti termici sinora considerati si deve aggiungere quello corrispondente a questo fenomeno, che in generale ha un valore relativo assai forte.

Per il fatto che nelle miscele ternarie la percentuale dell'acetone sull'acqua rimasta « attiva », è maggiore di quella calcolata sull'acqua totale presente, e dato che i calori di mescolanza dell'acetone coll'acqua aumentano rapidamente coll'aumentare della percentuale dell'acetone

per le miscele più povere di quest'ultimo componente, si possono ottenere anche per le soluzioni meno concentrate di sale e meno ricche di acetone calori di mescolanza superiori a quelli coll'acqua pura anche se la quantità reale di miscela di acetone ed acqua « attiva » viene a risultare inferiore a quella calcolata sulla quantità totale dei due componenti.

Le miscele dell'alcool etilico colle varie soluzioni saline sviluppano tutte una quantità di calore notevolmente inferiore a quella coll'acqua sola.

Da tutte queste considerazioni risulta anzitutto che il massimo sviluppo di calore colle soluzioni saline sarà dato da miscele più ricche in acqua di quelle corrispondenti a quelle dell'acetone e dell'alcool con l'acqua sola.

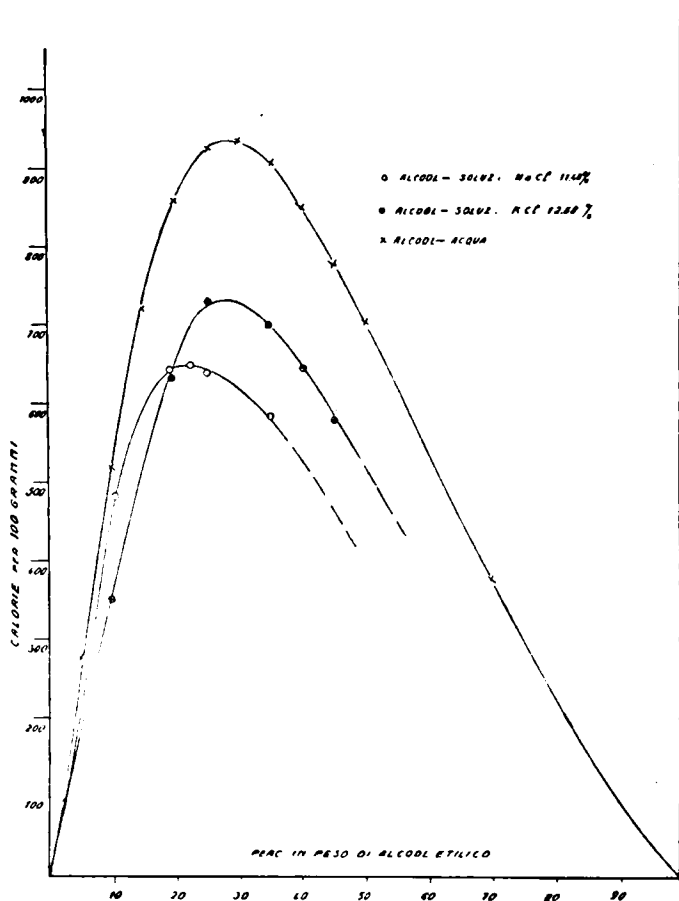
Questo lo si può vedere chiaramente portando in ascisse la composizione delle miscele, calcolata sulla quantità totale dei due liquidi, ed in ordinate gli sviluppi di calore ottenuti per cento grammi coll'acqua pura ed in presenza di varie quantità nei due sali considerati E' quindi da tener presente che in questi diagrammi la quantità di sale non è costante: ma è costante solamente il rapporto tra questo e l'acqua stessa.

Da questi diagrammi risulta con chiarezza sufficiente come con lo aumentare della concentrazione del sale il massimo si vada appunto spostando verso l'asse dell'acqua. Alcune incertezze nei valori sono certamente dovute al fatto che specialmente per le soluzioni di cloruro sodico, quando le concentrazioni si avvicinano a quelle alle quali si ha formazione di due strati lo stabilirsi dell'equilibrio non è molto rapido per quanto si sia tentato di ovviare a questo inconveniente con una maggiore agitazione.

D'altra parte, per il fatto che, come abbiamo ora visto, i calori di mescolanza colle soluzioni saline sono da ritenersi come la somma algebrica di parecchi effetti termici, il valore singolo dei quali non si può raggiungere con queste misure, non si può tentare alcun calcolo della quantità esatta di acqua inattivata dal sale e rispettivamente dall'acetone o dall'alcool.

Per le miscele dell'alcool vennero in questi diagrammi considerati solo i risultati colle soluzioni più diluite, perchè colle soluzioni più concentrate si ha precipitazione di sale già a percentuali molto basse di alcool ed i tratti di curva che si possono costruire con essi non risulterebbero caratteristici.

Nelle tabelle seguenti sono raccolti i valori dei calori « apparenti di soluzione » dei due sali considerati nelle miscele di acqua ed alcool, calcolati da quelli di mescolanza. Per tutte le ragioni sinora considerate ritenemmo inutile il calcolo dei calori molecolari di soluzione e

gli effetti termici vennero riferiti alla quantità di soluzione salina corrispondente alla quantità di acqua presente. I valori dei calori di soluzione calcolati in questo modo subiscono naturalmente tutte le variazioni dei calori di mescolanza.

Come Kolossowski aveva già trovato nelle miscele di acqua ed alcool, anche nelle miscele di acqua ed acetone i calori di soluzione sono superiori a quelli in acqua sola, quando almeno la concentrazione in sale non è molto forte.

Inoltre le variazioni che si sono avute colla soluzione più concen-

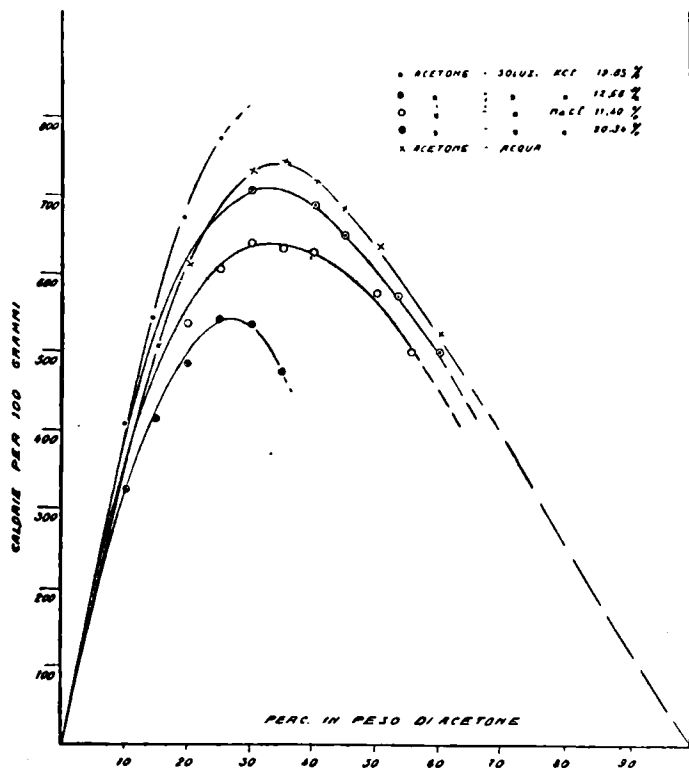
trata di cloruro sodico (1 mol. NaCl per 12,6 di acqua), sono molto più forti di quelle che si ottengono, per lo stesso rapporto tra acqua ed alcool od acetone, colla soluzione più diluita (1 mol. per 25,6) e cioè, come era da attendersi, le variazioni aumentano coll'aumentare della concentrazione del sale.

Le variazioni che si hanno colle soluzioni di cloruro potassico sono molto inferiori, e così quelle ottenute colla soluzione più diluità di cloruro sodico, sempre per una data miscela di acqua ed alcool od acetone, sono già superiori a quelle con una soluzione relativamente più concentrata di cloruro potassico (1 mol. di sale per 16,7 mol. d'acqua), Se si tenta di ottenere col sale potassico la stessa variazione ottenuta col sale sodico, aumentandone la concentrazione, si ha una variazione di segno contrario, per le cause già viste.

TABELLA XIV.

Calori di soluzione di KCl in miscele di acqua ed acetone.

Gr. 24,70 KCl per cento gr. di acqua; 1 mol. KCl per 16,73 mol. di acqua.

Composizione percentuale dei due liquidi nella miscela		Calore di miscela acqua acetone	Calore di miscela solua. acetone	differenza	Calori di soluzione
% acqua	% acetone				
100	—	—	—	—	1370
90	10	380	404	+24	1340
85	15	490	544	+54	1306
80	20	610	657	+47	1310
75	25	683	772	+89	1251
70	30	735	812	+77	1260

Gr. 14,51 KCl per cento gr. di acqua; 1 mol. KCl per 35.9 mol. di acqua

% acqua	% acetone	Calore di miscela acqua acetone	Calore di miscela solua. acetone	differenza	Calori di soluzione
100	—	—	—	—	810
95	5	202	227	+25	783
90	10	380	399	+19	788
75	25	683	675	— 8	820
70	30	735	709	—24	844
60	40	720	686	—34	866
50	50	630	592	—39	888
47	53	610	567	—43	900
(1) 40	60	505	518	+13	777

(1) Precipita sale

TABELLA XV.

Calori di soluzione NaCl in miscele di acqua ed acetone.

Gr. 25,65 NaCl per cento gr. di acqua; 1 mol. NaCl per 12,60 mol. di acqua.

% acqua	% acetone	Calore di miscela acqua acetone	Calore di miscela solua. acetone	differenza	Calori di soluzione
100	—	—	—	—	332
90	10	380	324	— 56	392
85	15	490	418	— 82	426
80	20	610	486	—124	485
75	25	683	546	—137	512
70	30	735	539	—196	613
65	35	745	477	—268	742

Gr. 12,68 NaCl per cento gr. acqua; 1 mol. NaCl per 25,6 mol. d'acqua

% acqua	% acetone	Calore di miscela acqua acetone	Calore di miscela solua. acetone	differenza	Calori di soluzione
100	—	—	—	—	190
95	5	202	210	+ 8	182
80	20	610	528	— 82	292
75	25	683	611	— 71	285
70	30	735	639	— 95	327
65	35	745	632	—113	364
60	40	720	636	— 84	328
50	50	628	593	— 35	269
40	60	560	498	— 17	232

TABELLA XVI.

Calori di soluzione NaCl in miscele di acqua ed alcool.

Gr. 25,65 **NaCl per cento gr. di acqua; 1 mol. NaCl per 12,6 mol. di acqua.**

Composizione percentuale dei due liquidi nella miscela % acqua	% alcool	Calore di miscela acqua alcool	Calore di miscela soluz. alcool	Differenza	Calore di soluzione
100	—	—	—	—	332
89	11	560	316	—244	605
80	20	861	374	—486	931
70	30	939	482	—457	982

Gr. 12,68 **NaCl per cento gr. di acqua; 1 mol. NaCl per 25,6 mol. di acqua.**

% acqua	% alcool	Calore di miscela acqua alcool	Calore di miscela soluz. alcool	Differenza	Calore di soluzione
100	—	—	—	—	190
90	10	522	489	— 33	227
80.6	19.4	706	496	—209	453
76,9	23,1	953	653	—300	580
75	25	924	627	—297	585
65	35	902	592	—310	667

TABELLA XVII.

Calori di soluzione di KCl in miscele di acqua ed alcool.

Gr. 24.70 **KCl per cento gr. di acqua; 1 mol. KCl per** 16.73 **di acqua.**

% acqua	% alcool	Calore di miscela acqua alcool	Calore di miscela soluz. alcool	Differenza	Calore di soluzione
100	—	—	—	—	1370
95	5	280	217	— 63	1434
90	10	522	363	—160	1548
80	20	860	506	—354	1610

Gr. 14.51 **KCl per cento gr. di acqua; 1 mol KCl per** 35.9 **mol. di acqua**

% acqua	% alcool	Calore di miscela acqua alcool	Calore di miscela soluz. alcool	Differenza	Calore di soluzione
100	—	—	—	—	810
90	10	522	359	—163	991
80	20	860	642	—218	1083
70	30	939	754	—185	1076
65	35	902	676	—226	1150
60	40	849	642	—208	1156
55	45	781	597	—184	1141

Essendo poi i calori di concentrazione delle soluzioni di cloruro potassico inferiori a quelli delle soluzioni di cloruro sodico per i medesimi intervalli di concentrazione, è da ritenersi che dal sale sodico venga « inattivata » una maggiore quantità di acqua che non dal sale

potassico. In altre parole il primo disciogliendosi in una miscela d'acqua con uno degli altri due liquidi scinderà una quantità maggiore di molecole complesse del secondo, e ad esso corrispondono le maggiori variazioni nei calori di soluzione e di mescolanza.

Corrispondentemente a questo, come risulta da esperienze precedenti, la solubilità del sale potassico nell'acqua diminuisce più rapidamente di quella del sale sodico tanto per aggiunta di alcool come di acetone.

Al sale sodico quindi deve attribuirsi una idratazione maggiore a quella del sale potassico in accordo colle conclusioni di Smirnoff [17] e quelle già citate di Manchot e collaboratori.

Come vedemmo, l'effetto termico che si ha alla mescolanza di due liquidi puri si può ritenere la somma algebrica di due effetti uno esotermico e l'altro endotermico, al primo dei quali corrisponde, come è comunemente ammesso, la formazione di molecole complesse di uno od entrambi i liquidi.

La miscibilità di due liquidi pertanto pare legata ad uno dei due processi o ad ambedue; e l'andamento della curva dei calori di mescolanza dipenderà dalla maggiore o minore entità dell'uno o dell'altro. Così Bose trovò che le miscele di acqua ed alcool etilico mentre a temperatura ordinaria si formano con sviluppo di calore per ogni concentrazione, oltre 74°, quelle con forte tenore in alcool, si formano con assorbimento. Dalla regola di Le Chatelier sulla solubilità dei liquidi si deduce che per un aumento di temperatura tendono a separarsi quei liquidi che si mescolano con sviluppo di calore, e che per una diminuzione di temperatura tendono a separarsi quei liquidi che si mescolano con assorbimento di calore. Sono note infatti parecchie coppie di liquidi corrispondenti a quest'ultimo caso, ma non ci consta che siano note coppie di liquidi completamente miscibili ad una data temperatura con sviluppo di calore, dalla cui miscela si possono porre in libertà i componenti o allo stato puro o di soluzione concentrata, col semplice innalzamento della temperatura.

Dato poi, che come abbiamo supposto, la miscibilità in coppie di liquidi come quelle considerate nelle nostre esperienze sia dovute a due processi uno esotermico ed uno endotermico, almeno per questo tipo di miscele risulta naturale l'ipotesi di Timmermans [18] secondo la quale per ogni coppia di liquidi esisterebbe una temperatura critica superiore di solubilità ed una temperatura critica inferiore, le quali possono anche giacere rispettivamente al disopra del punto di ebollizione e del punto di congelamento della miscela stessa; al punto critico *in-*

(17) Z. phys. chem., **58**, 667 (1907). (18) Z. phys. chem., **58**, 129 (1907).

feriore corrisponderà uu calore di mescolanza positivo ed al punto critico *superiore* un calore di mescolanza negativo, e la miscibilità dipenderà dal valore dell'ammontare dei due corrispondenti processi alle varie temperature.

Se ora uno dei due processi viene in qualche modo ostacolato, è possibile che per una data temperatura l'altro non avvenga in quantità sufficiente per produrre la mescolanza completa dei due liquidi.

Esaminiamo ora i nostri casi sotto questo punto di vista.

I composti che abbiamo ammesso che si formino tra l'acqua e l'acetone e l'alcool saranno sempre più o meno dissociati; la loro dissociazione aumenterà colla temperatura, ma coll'aumentare di questa si favorirà il processo endotermico, e se tuttavia non si raggiunge il punto critico superiore di solubilità si avrebbe la separazione dei due liquidi come soluzioni sature, ma, come si è visto, non si sono mai potute realizzare sperimentalmente queste condizioni.

Se ora alla miscela liquida si aggiunge una sostanza solubile soltanto nell'acqua, una parte di questa viene inattivata per il processo di formazione del composto coll'altro liquido, ed inoltre la dissociazione del composto stesso aumenterà poichè viene ad eliminarsi come massa attiva uno dei prodotti della dissociazione, senza elevare la temperatura che favorirebbe il processo endotermico, e si possono così realizzare le condizioni necessarie ora viste per lo smistamento della soluzione omogenea in due soluzioni sature dei due componenti.

Ora non tutte le sostanze solubili nell'acqua soltanto produrranno lo stesso effetto alla stessa concentrazione alla stessa temperatura, ed il maggior effetto si avrà per quelle sostanze che in soluzione subiranno la maggiore idratazione.

Nel nostro caso si deve pertanto concludere che la quantità di cloruro sodico in soluzione di miscele di acqua od acetone alla temperatura di $-3,8^0$ è già sufficiente per realizzare la condizione voluta per lo smistamento, mentrechè col cloruro potassico è necessario innalzare la temperatura a circa 32^0, e cioè aumentare la dissociazione del complesso e la quantità di sale in soluzione.

Che la miscibilità di due liquidi del tipo di quelli in esame sia dovuta almeno ai due fenomeni sinora considerati ai quali spetta un coefficiente di temperatura di segno contrario, lo si può dedurre anche da fatti già noti. Come vedemmo, Bose trovò che oltre i 74^0 le miscele di acqua ed alcool più ricche in acqua si formano con sviluppo, e quelle più ricche di alcool con assorbimento di calore; in seguito Cuno ([19]),

([19]) Drude's Ann., 25, 346 (1908).

dimostrò che dei due strati liquidi, che si formano nel sistema acqua-alcool-carbonato potassico, quello più ricco in acqua si intorbida per riscaldamento e rimane omogeneo per raffreddamento e viceversa quello più ricco in alcool is intorbida per raffreddamento e rimane omogeneo per riscaldamento, e cioè la miscibililà nel primo caso diminuisce e nel secondo aumenta coll'aumentare della temperatura, in accordo con quanto si è visto sopra.

Da alcuni dati di Snell (v. s.) e da alcune nostre misure orientative risulta che tutte le miscele di acqua ed acetone si formano sino a circa 40° con sviluppo di calore, ed in accordo, tanto lo strato più ricco in acqua, come quello più ricco in acetone, che si hanno nel sistema acqua-acetone-cloruro sodico, si intorbidano per riscaldamento, il che in altre parole corrisponde al fatto che nella mescolanza acqua ed acetone, sino almeno alle temperature raggiunte, il processo esotermico è il fattore predominante.

Dai risultati delle nostre esperienze e da quelli di altri già noti e dalle considerazioni sopraesposte si deduce che per la separazione dei componenti da una miscela liquida mediante l'aggiunta di sali, non hanno importanza solamente le relazioni di solubilità che corrono tra il sale ed i due liquidi, ma anche, ed essenzialmente, la costituzione delle miscele di questi.

Come abbiamo già osservato, il processo della salatura avviene in generale più facilmente per quelle miscele di liquidi che si formano essenzialmente con sviluppo di calore.

In questo caso infatti la salatura sarà favorita da un aumento di temperatura, mentrechè per le miscele che si formano con assorbimento di calore sarà favorita da una diminuizione di temperatura, che in generale produrrà una diminuizione nella solubilità dei sali, ragione per cui sarà molto più difficile realizzare le condizioni volute per la separazione dei due strati.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1925.

VANZETTI B. L. — La reazione dell'acido borico sui carbonati alcalini in soluzione.

In una comunicazione precedente ([1]) ho esposto i risultati di alcune esperienze eseguite due anni or sono, per mettere in evidenza il modo di scomposizione, nel tempo, di un carbonato alcalino, in soluzione a caldo, per l'azione di un acido fisso debole, come l'*acido arsenioso;* ed ho potuto dimostrare come tale scomposizione (eliminazione dell'anidride carbonica), segua un andamento logaritmico regolare, che conduce ad un'eliminazione praticamente completa dell'anidride gassosa, dopo un tempo più o meno lungo, che dipende dai particolari sperimentali del processo. Le condizioni in cui era stato condotto il lavoro erano molto disagevoli (mancava in laboratorio persino il gas per un riscaldamento regolare), perciò feci ripetere le stesse esperienze due anni dopo nell'attuale mia sede di Cagliari, in cui potevo disporre di un miglior arredamento. L'apparecchio fu inoltre modificato in modo da poter fare assegnamento su di una maggiore regolarità, evitando sopratutto le sospensioni nel funzionamento durante le singole pesate. Ecco in poche parole come si procedette:

In un palloncino di circa 150 cc. si poneva la soluzione di carbonato sodico diluita ed in essa, dopo aggiunta d'anidride arseniosa in quantità corrispondente (valori stechiometrici) e riscaldamento all'ebollizione, si faceva passare una regolare corrente d'idrogeno puro e secco (60 bolle circa per minuto). Dopo condensato il vapor d'acqua in refrigerante ascendente, i gas diligentemente essiccati si conducevano in apparecchini a bolle per l'assorbimento della CO_2 liberata, servendosi anche di un aspiratore per regolare meglio il processo. Dopo un tempo stabilito (una, una e mezza ora) si sostituivano rapidamente gli apparecchini ad assorbimento con altri eguali ed alla lor volta pesati, evitando così di sospendere l'operazione. Prima di procedere alle singole pesate si aveva cura di sostituire l'idrogeno con aria. Si ottenne in questo modo una molto più grande regolarità, come si vedrà nelle tabelle sottoriportate.

Le prime esperienze furono eseguite ancora con l'acido arsenioso, a titolo di controllo, dalla laureanda sig.na Alda Turno, la quale avendo acquistato in breve una sufficiente abilità tecnica nel condurre le sin-

([1]) Questa Gazzetta, **55**, 110 (1925).

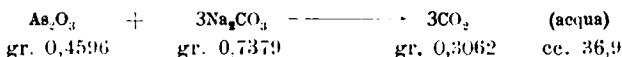
gole operazioni — che del resto richiedono solo alquanta diligenza — potè estenderle all'*acido borico*, da me scelto, oltre che per la facilità con cui si può averlo allo stato puro, anche per le analogie che presenta con l'acido arsenioso.

Le prove con l'acido borico furono condotte nell'identica maniera delle precedenti, al fine di poter mettere a confronto i risultati della esperienza. Si osservi come la scomposizione del carbonato, ossia la liberazione del CO_2 avviene di pari passo per i due acidi, adoperati in quantità stechiometriche corrispondenti. Questa decomposizione obbedisce all'equazione differenziale delle reazioni monomolecolari:

$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, da cui si ricava il coefficiente di velocità:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Il valore di k nelle tabelle seguenti fu calcolato ponendo il tempo t in minuti, e al posto del log. nat., il log. a base 10.

Anidride arseniosa.

I.

As_2O_3	+	$3Na_2CO_3$	→	$3CO_2$	(acqua)
gr. 0,4596		gr. 0,7379		gr. 0,3062	cc. 36,9

N. d'ord.	Durata del riscald.		Perdita di CO_2			a — x	k.10⁴
	parziale	compless.	parziale	compless.	% (x)		
1	150'	150'	0,0742	0,0742	24	76	7,92
2	225'	375'	0,0698	0,1440	47	53	7,34
3	195'	570'	0,0651	0.2091	65	35	7.99

II.

As_2O_3	+	$3Na_2CO_3$	→	$3CO_2$	(acqua)
gr. 0,3114		gr. 0,5		g. 0,2075	cc. 25

N. d'ord.	Durata del riscald.		Perdita di CO_2			a — x	$k.10^4$
	parziale	compless	parziale	compless.	% (x)		
1	180'	180'	0.0580	0.0580	28,19	71.81	7,95
2	195'	375'	0,0445	0.1025	49,39	50,61	7.86
3	225'	600'	0,0372	0,1397	67.32	32,68	8.09
4	195'	795'	0.0198	0,1595	76.86	23,14	7,99
5	195'	990'	0.0152	0,1747	84.19	15.81	8.06
6	195'	1185'	0,0121	0,1868	90.03	9,97	8,15

Questi dati confermano quelli precedentemente trovati, salvo il valore della costante, che è più basso, causa una più lenta corrente del gas inerte [2]. Più soddisfacenti sono inoltre i valori delle costanti.

Per l'**acido borico** si eseguirono quattro diverse operazioni

La *prima* con quantità stechiometriche corrispondenti a quelle delle due precedenti per l'arsenioso, come se si volessero far reagire al completo i tre idrogeni acidi del borico, nella reazione ipotetica:

$$2H_3BO_3 + 3Na_2CO_3 ; 2Na_3BO_3 + 3CO_2 + 3H_2O ;$$

ed anche qui si riesce a portare la reazione così avanti, come se tutte e tre le funzioni acide entrassero in azione. Infatti, se dopo circa tre ore si arriva ad un terzo della reazione totale, dopo una decina d'ore si passano i due terzi e dopo quindici ore si è già ai tre quarti. L'andamento regolare, continuo, indica che si potrebbe andare più in là verso la reazione completa.

La *seconda* fu eseguita nello stesso modo, con le identiche quantità; e pressochè identico fu il risultato, con cui si raggiunse una scomposizione di 82 %, dopo circa 16 ore.

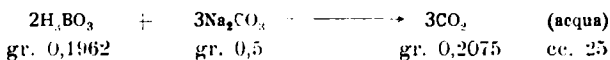
La *terza* ebbe una quantità doppia del teorico di carbonato alcalino, con che si ottenne di accelerare un poco, a parità di condizioni, la scomposizione, tanto che dopo 15 ore e 20' si trova eliminato già il 93 % della CO_2 teoricamente spostabile.

La *quarta* fu eseguita invece con una quantità di acido borico doppia del teorico, rispetto al carbonato alcalino. Anche in questo caso si avvera una velocità di scomposizione un po' maggiore, che dopo 15 ore e 25 minuti raggiunge l'82,40 % sul carbonato totale. Naturalmente non vogliamo esagerare l'importanza del metodo da questo punto di vista quantitativo, molte essendo ancora le piccole cause di errore.

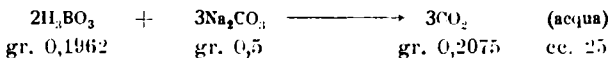
(2) Nella seconda ed ultima tabella di p. 116 della precedente nota deve leggersi:

$$k.10^3 = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a - x} .$$

Acido borico.

I.

$2H_3BO_3$ + $3Na_2CO_3$ ⟶ $3CO_2$ (acqua)
gr. 0,1962 gr. 0,5 gr. 0,2075 cc. 25

N. d'ord.	Durata del riscald. parziale	Durata del riscald. compless.	Perdita di CO_2 parziale	Perdita di CO_2 compless.	Perdita di CO_2 % (x)	a — x	k.10⁴
1	150'	150'	0,0694	0,0694	33,44	66,56	11.72
2	225'	375'	0.0329	0,1023	49,30	50.70	7,86
3	180'	555'	0.0283	0,1306	62,94	37,06	7.77
4	180'	735'	0,0157	0,1463	70,50	29,50	7.21
5	180'	915'	0.0108	0.1571	75.85	24.15	6,74

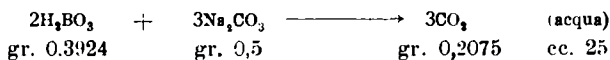
II.

$2H_3BO_3$ + $3Na_2CO_3$ ⟶ $3CO_2$ (acqua)
gr. 0,1962 gr. 0,5 gr. 0,2075 cc. 25

N. d'ord.	Durata del riscald. parziale	Durata del riscald. compless.	Perdita di CO_2 parziale	Perdita di CO_2 compless.	Perdita di CO_2 % (x)	a — x	k.10⁴
1	90'	90'	0.0376	0,0376	18,12	81,88	9,06
2	160'	250'	0,0366	0,0742	35,76	64.24	7,68
3	180'	430'	0,0350	0.1092	52.62	47,38	7,55
4	180'	610'	0,0242	0,1334	64,29	35.71	7.33
5	180'	790'	0,0206	0,1540	74,21	25,79	7.54
6	160'	950'	0.0160	0,1700	81.92	18,08	7.80

III.

$2H_3BO_3$ + $3Na_2CO_3$ ⟶ $3CO_2$ (acqua)
gr. 0,1962 gr. 1,00 gr. 0,2075 cc. 25

N. d'ord.	Durata del riscald. parziale	Durata del riscald. compless.	Perdita di CO_2 parziale	Perdita di CO_2 compless.	Perdita di CO_2 % (x)	a — x	k.10⁴
1	120'	120'	0,0383	0,0383	18,44	81,56	7,31
3	130'	250'	0.0372	0,0755	36,38	63,62	7.83
3	180'	430'	0.0364	0,1119	53.92	46,08	7,83
4	150'	580'	0.0342	0,1461	70,40	29,60	8,06
5	180'	760'	0,0260	0,1721	82,94	17,06	8,10
6	160'	920'	0.0206	0,1927	92.86	7.14	8,03

IV.

$2H_3BO_3$ + $3Na_2CO_3$ ⟶ $3CO_2$ (acqua)
gr. 0.3924 gr. 0,5 gr. 0,2075 cc. 25

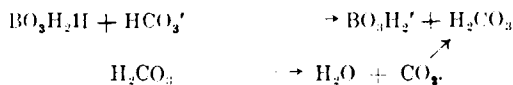
N. d'ord.	Durata del riscald.		Perdita di CO_2			a — x	k.10⁴
	parziale	compless.	parziale	compless.	°/₀ (x)		
1	120'	120'	0,0390	0,0390	18,79	81.21	7,51
2	130'	250'	0,0372	0,0762	36,72	63,28	7,94
3	180'	430'	0,0360	0.1122	54,07	45,93	7,85
4	215'	645'	0,0292	0.1414	68,14	31,86	7,70
5	160'	805'	0.0194	0,1608	77,49	22,51	8,00
6	120'	925'	0.0102	0.1710	82.40	17,60	8,10

Come si vede da queste tabelle i valori della costante presentano oscillazioni relativamente piccole e l'ordine di grandezza di k è all'incirca eguale per i due acidi arsenioso e borico. Ciò è in accordo col valore delle rispettive costanti di dissociazione elettrolitica, dei due acidi, che sono eguali e dell'ordine: 10^{-10} [3].

Anche le già citate misure elettrochimiche di Miolati e Mascetti [4] testimoniano della quasi identità di questo comportamento.

Inoltre anche qui la scomposizione del carbonato è *continua* come nel caso dell'arsenioso e, come questa, si avvia a diventare praticamente completa. dimostrando che alla lunga tutt'e tre le basicità dell'acido borico possono farsi valere di fronte all'alcali energico proveniente dalla scomposizione idrolitica del carbonato. Questo, o per meglio dire l'ione ossidrilico che ne risulta, aiuta questa scomposizione, mentre ioni borici vengono a sostituire, poco a poco, gli ioni carbonici, i quali sono suscettibili di scomposizione estrema, e irreversibile. per es., secondo le

$$BO_3H_2H + HCO_3' \rightarrow BO_3H_2' + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Poichè, se durante lo stato di equilibrio in soluzione. a freddo, la ripartizione della base tra i due acidi avverrà verosimilmente secondo

[3] K=6.10^{-10} sui dati di Wood per l'acido arsenioso e su quelli di Lundén e di Lundberg. per l'arido borico. come sono riportati nelle tabelle di Landolt-Boernstein, 5ª ed (1923). [4] Questa Gazzetta, 31, 93 (1901).

valori eguali per entrambi — e tale stato di equilibrio si può concepire come la risultante di un antagonismo tra i due acidi, i quali tendono a passare allo stato di ione:

$$BO_3H_2H + HO' \longrightarrow BO_3H_2' + H_2O$$

per la presenza della base, o meglio, degli ioni ossidrilici formatisi nella scomposizione idrolitica del sale carbonico —, allorquando interviene l'azione prolungata del calore, prevale la reazione che dà origine a prodotti volatili (CO_2), facilmente eliminabili. La costante di dissociazione dell'acido carbonico, quale risulta dalle misure di Walker e Cormack a da quelle di Coy (v. pure tabelle Landolt-Boerstein, p. 1120), è, per la dissociazione binaria, dell'ordine 10^{-7} e per la ternaria, dell'ordine 10^{-11}.

Si ha così che poco a poco ed in misura sempre più lenta, come esige la legge di massa, o se vuolsi, la legge di probabilità, l'acido volatile viene espulso quasi totalmente.

Il fatto poi che il processo è assolutamente continuo, mostra come la serie degli equilibri durante la scomposizione sia ininterrotta, nel senso che non esiste condizione speciale per la formazione stabile di alcun composto definito in soluzione, corrispondente cioè a derivati mono-bi-tri-metallici, ecc.

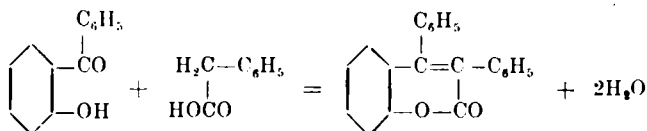
Interessante sarà perciò sperimentare nello stesso modo con acidi alquanto più energici, come ad es., l'*arsenico* ($K_1=5 \cdot 10^{-3}$; $K_2=4 \cdot 10^{-5}$; $K_3=6 \cdot 10^{-10}$); il *fosforoso* ($K_1=5 \cdot 10^{-2}$; $K_2=2 \cdot 10^{-5}$); il *fosforico* ($K_1=1 \cdot 10^{-2}$; $K_2=8 \cdot 10^{-7}$; $K_3=2 \cdot 10^{-12}$); il *selenioso* ($K_1=3 \cdot 10^{-3}$; $K_2=5 \cdot 10^{-8}$); il *telluroso* ($K_1=6 \cdot 10^{-3}$; $K_2=2 \cdot 10^{-8}$); il *tellurico* ($K_1=3 \cdot 10^{-7}$; $K_2=4 \cdot 10^{-11}$) ecc., per i quali si avrà uno svolgimento molto più vivo in principio, seguito da una scomposizione più blanda assimilabile al tipo ora descritto. Sempreché sia possibile misurare con questo metodo la maggiore velocità iniziale.

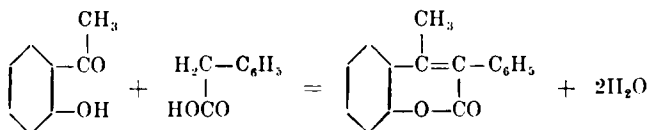
L'esperienze saranno continuate in questo senso.

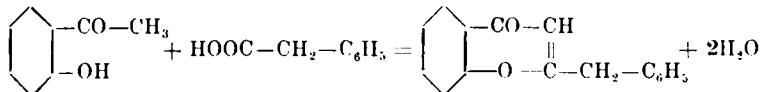
Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1925.

BARGELLINI G. — Ricerche sulle fenil-cumarine.

Da poco tempo sono stati pubblicati due miei lavori che furono presentati all'Accademia dei Lincei il 12 Agosto 1925; nella prima Nota ([1]) descrissi diverse α-β-difenil-cumarine preparate per condensazione di alcuni o-ossi-benzofenoni con fenilacetato sodico secondo lo schema:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} -CO \\ -OH \end{cases} \end{array} + \begin{array}{c} H_2C-C_6H_5 \\ | \\ HOCO \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} -C=C-C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ -O-CO \end{cases} \end{array} + 2H_2O$$

Nella seconda Nota ([2]) descrissi diverse α-fenil-β-metilcumarine preparate per condensazione di alcuni o-ossi-acetofenoni con fenilacetato sodico secondo lo schema:

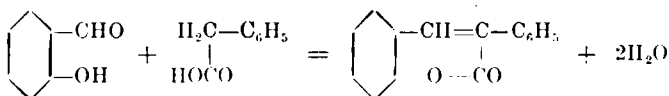
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} -CO \\ -OH \end{cases} \end{array} + \begin{array}{c} H_2C-C_6H_5 \\ | \\ HOCO \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} -C=C-C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ -O-CO \end{cases} \end{array} + 2H_2O$$

In questa seconda Nota feci notare che non poteva escludersi a priori che la reazione avvenisse invece con formazione di cromoni secondo lo schema:

$$C_6H_4 \begin{cases} -CO-CH_3 \\ -OH \end{cases} + HOOC-CH_2-C_6H_5 = C_6H_4 \begin{cases} -CO-CH \\ \qquad\;\; \| \\ -O-C-CH_2-C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O$$

ma aggiunsi che i composti da me preparati dovevano ritenersi cumarine perchè i loro eteri metilici si sciolgono a caldo negli alcali diluiti e riprecipitano inalterati per aggiunta di acidi, ciò che non farebbero

([1]) Rend. Accad. Lincei (6), 2 (2), 178 (1925). ([2]) Rend. Accad. Lincei (6), 2, (2), 261 (1925).

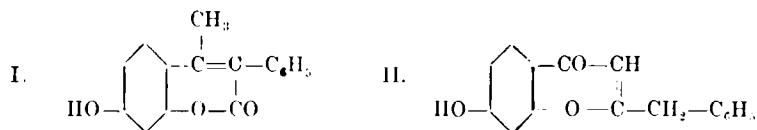
se fossero cromoni. Terminai scrivendo: « *In una prossima Nota mostrerò per quali altre ragioni ritengo che si debba attribuire a questi miei composti la formula cumarinica* ». La ragione era semplice: diversi dei composti da me preparati sono identici ad alcuni composti che erano stati ottenuti da Jacobson e Ghosh [3] e che questi AA. credevano cromoni.

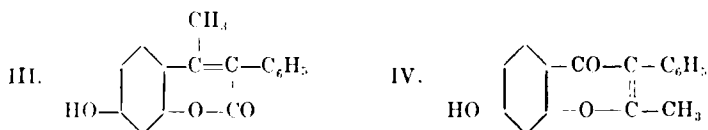
Io preparai intanto alcune α-fenil-cumarine per condensazione di diverse o-ossi-aldeidi con fenilacetato sodico [4] secondo lo schema:

$$C_6H_4\begin{cases}-CHO\\-OH\end{cases} + \begin{matrix}H_2C-C_6H_5\\|\\HOCO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}-CH=C-C_6H_5\\\quad\quad\ \ |\\-O\ --\ CO\end{cases} + 2H_2O$$

per confrontarle con altri dei composti di Jacobson e Ghosh, con l'intenzione poi di mettere in evidenza in una Nota riassuntiva la identità dei composti di Jacobson e Ghosh con quelli preparati da me, impiegando un metodo di preparazione la cui interpretazione non è dubbia.

Un dubbio poteva rimanere nel caso delle α-fenil-β-metilcumarine.

Prendiamo per es., il composto che io ho ottenuto per condensazione del 2-4-diossiacetofenone con acido fenilacetico. Come io scrissi nella mia Nota, la condensazione potrebbe portare al composto I oppure al composto II.

$$\text{I.}\quad HO-C_6H_3\begin{cases}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=C-C_6H_5\\\quad\quad\quad\ \ |\\-O-CO\end{cases}\qquad\qquad \text{II.}\quad HO-C_6H_3\begin{cases}-CO-CH\\\quad\quad\quad\ \ \|\\-\ O-C-CH_2-C_6H_5\end{cases}$$

Per condensazione dell'etere o del nitrile dell'acido α-fenil-acetacetico con resorcina, potrebbe prevedersi invece la formazione del composto III o del composto IV.

$$\text{III.}\quad HO-C_6H_3\begin{cases}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=C-C_6H_5\\\quad\quad\quad\ \ |\\-O-CO\end{cases}\qquad\qquad \text{IV.}\quad HO\ C_6H_3\begin{cases}-CO-C-C_6H_5\\\quad\quad\quad\ \ \|\\-O-C-CH_3\end{cases}$$

(³) J. Chem. Soc., 107, 424. 959, 1051 (1915); **109**, 105 (1916). (⁴) **Queste α-fenil-cumarine saranno descritte in una Nota che è in corso di stampa.**

Siccome il composto di Jacobson e Ghosh è identico in tntte le sue proprietà e in quelle dei suoi derivati al composto che io avevo ottenuto, ad ambedue deve attribuirsi la formula I o III (che sono le stesse).

Intanto ho letto nel *Giornale della Società Chimica Inglese*, due Note di Robinson e Baker ([5]) i quali per altra via giungono alla conclusione alla quale io era giunto. Baker e Robinson preparano per sintesi i eromoni che hanno veramente la formula che Jacobson e Ghosh avevano attribuita ai loro composti e dimostrano che sono differenti da quelli.

Robinson e Baker portano così la dimostrazione che i composti di Jacobson e Ghosh non sono cromoni; con le mie esperienze io dimostro che i composti di Jacobson e Ghosh sono cumarine. Basta confrontare i punti di fusione dei composti fondamentali e quelli dei loro derivati per non conservare più alcun dubbio in proposito:

1) Da resorcina ed etere oppure nitrile dell'acido α-fenilacetacetico:

ossi fonde	226°
acetil »	185°
benzoil »	188°
metil »	87°

1) Da 2-4-diossiacetofenone e fenilacetato sodico:

ossi fonde	225°
acetil »	182°
benzoil »	191°
metil »	101°

2) Da pirogallolo ed etere oppure nitrile dell'acido α-fenil-acetacetico:

diossi fonde	268°
diacetil »	211°

2) da 2-3-4-triossiacetofenone e fenilacetato sodico:

diossi fonde	274°
diacetil »	208°

3) Da α-naftolo ed etere o nitrile dell'acido α-fenil-acetacetico:

fonde	209°

3) Da 1-ossi-2-aceto-naftalina e fenilacetato sodico:

fonde	215°

4) Da resorcina e nitrile dell'acido α-fenil-benzoil-acetico:

ossi fonde	288°
acetil »	222°

4) Da 2-4-diossibenzofenone e fenilacetato sodico:

ossi fonde	290°
acetil »	220°

5) Da pirogallolo ed etere o nitrile dell'acido α-fenil-formil-acetico:

diossi fonde	215°
diacetil »	184°

5) Da aldeide 2-3-4-triossibenzoica e fenilacetato sodico ([6]):

diossi fonde	215°
diacetil »	180°

([5]) J. Chem. Soc., **127**, 1981 e 2340 (1925). ([6]) Questi due composti saranno descritti nella Nota sopra citata che è in corso di stampa.

L'unica differenza (di cui mi propongo di cercare la spiegazione) si ha nei composti seguenti:

6) Da pirogallolo e nitrile dell'acido α-fenil-benzoilacetico:

diossi fonde . . . 185°

6) Da 2-3-4-triossibenzofenone e fenilacetato sodico:

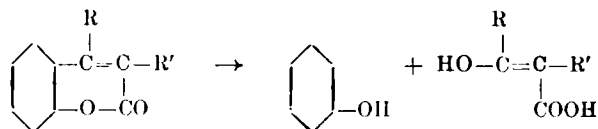
diossi fonde . . . 271°
diacetil » . . . 255°

Io ho ripetuto ancora alcune delle esperienze di decomposizione con KOH come erano state eseguite da Jacobson e Ghosh, ottenendo gli stessi risultati. L'idrolisi non è mai completa. Per riscaldamento della α-fenil-β-metil-4-ossi-cumarina con KOH, ho ottenuto benzil-metil-chetone $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$ (identificato per mezzo del semicarbazone fusibile a 198°) e insieme resorcina e poco acido resorcilico, che deve essersi formato come prodotto secondario per azione del CO_2 sulla resorcina in soluzione alcalina ([7]).

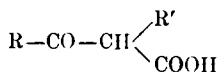
Dalla α-fenil-β-metil-naftocumarina ho ottenuto lo stesso benzil-metil-chetone insieme ad α-naftolo.

Per riscaldamento della α-β-difenil-4-ossi-cumarina, con KOH, ho ottenuto poca desossibenzoina $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ insieme con resorcina.

Io credo che le decomposizioni con KOH conc. di tutte le cumarine α-β-sostituite si possono comprendere tutte nello schema seguente:

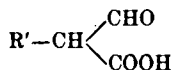
```
        R                                  R
        |                                  |
 /\ —C=C—R'     →     /\          +  HO—C=C—R'
|  |      |          |  |                   |
|  |—O—CO            |  |—OH              COOH
 \/                   \/
```

Si forma sempre il fenolo ed un composto intermedio che si decompone a sua volta. Se R è un alchile od un arile ed R' è = H, per decomposizione del composto intermedio si formano due molecole d'acidi R.COOH e $CH_3.COOH$ oppure un chetone $R.CO.CH_3$ e CO_2, cioè le β-fenil-cumarine si decompongono con KOH in modo analogo ai flavoni.

Se R ed R' sono due alchili o arili, dall'acido chetonico:

$$R—CO—CH\begin{cases} R' \\ COOH \end{cases}$$

([7]) *Bistrzycki* e *Kostanecki*, Ber., 18, 1985 (1885).

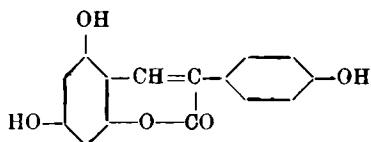
si elimina CO_2 e si forma il chetone (per es. benzil-metil-chetone oppure desossibenzoina ecc.).

Se R = H ed R' è un alchile o un arile, dall'acido aldeidico:

$$R'-CH\begin{cases}CHO\\COOH\end{cases}$$

si elimina acido formico e si forma un acido alchil- o aril-acetico. Riscaldando appunto la α-fenil-4-ossicumarina con KOH conc. si forma acido fenilacetico, resorcina ed acido formico.

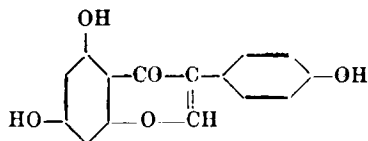
Questo fatto che io da lungo tempo avevo osservato, mi aveva condotto alla conclusione che la Prunetina di Finnemore [8] la Genisteina di Perkin [9] ed anche altre sostanze che si trovano in natura, per decomposizione delle quali si forma acido fenilacetico o derivati ossidrilici dell'acido fenilacetico insieme a fenoli, non fossero altro che α-fenil-cumarine.

Se si attribuisce al prunetolo ed alla genisteina la formula:

```
        OH
        |
       / \—CH=C—<     >—OH
      |   |     |
HO—   |   |—O—CO
       \ /
```

vengono spiegate nella maniera più evidente tutte le proprietà conosciute di queste due sostanze.

Cominciai perciò a fare esperienze per verificare questa mia supposizione condensando l'aldeide 2-4-6-triossi-benzoica con acido p-ossi-fenilacetico in presenza di anidride acetica.

Riferirò fra breve i risultati di queste ricerche che ho in corso: oggi dò soltanto una breve notizia di quello che ho fatto e di quello che intendo fare su questo argomento, perchè vedo che Robinson e Baker anche in questo campo hanno cominciato a lavorare cercando di preparare un isoflavone della formula:

```
        OH
        |
       / \—CO—C—<     >—OH
      |   |     ||
HO—   |   |—O—CH
       \ /
```

(8) Pharm. J., 31, 604 (1910). (9) J. Chem. Soc., 75, 830 (1899); 77, 1310 (1900).

cioè della formula cbe Finnemore aveva assegnata al suo prunetolo ([10]).

Io prego i colleghi inglesi che da qualche tempo coltivano intensamente e felicemente il campo dei cromoni, di lasciarmi continuare queste ricerche sulle fenil-cumarine, a cui da molto tempo mi sono dedicato.

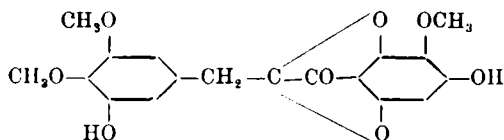
Fin dal 1911, io mi proposi di studiare i derivati ossidrilici delle fenil-cumarine per vedere se (ciò che ritenevo probabile) si ritrovano nel regno vegetale.

Cominciai allora a preparare diverse β-fenil-cumarine ([11]). Sonn ([12]) confermò l'esattezza delle mie vedute sulla costituzione dei composti ottenuti che non sono flavoni, come credeva Meyer ([13]).

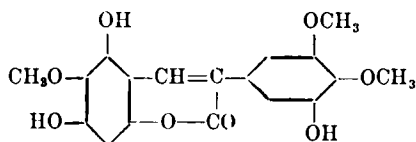
In una Nota recente ([14]) ho descritto la 4-6-4'-triossi-β-fenilcumarina ed alcuni suoi derivati. Ho ripreso ora lo studio della 4-6-3'-4'-tetraossi-β-fenil-cumarina che avevano preparata Ciamician e Silber ([15]) ed ho preparato anche la 4-6-3'-4'-5'-pentaossi-β-fenil-cumarina. Pubblicherò presto la descrizione di queste sostanze e dei loro derivati.

E' noto che dal regno vegetale sono state ricavate diverse sostanze che hanno formule grezze analoghe a quelle dei flavoni e che, come i flavoni, si decompongono con soluzioni concentrate di KOH per formare un fenolo ed un acido benzoico sostituito; eppure sono differenti dai flavoni che sono conosciuti. Credo non improbabile che alcune di tali sostanze siano appunto derivati ossidrilici della β-fenil-cumarina.

Per quanto riguarda le α-fenil-cumarine io credo che potrò dimostrare che la prunetina e la genisteina sono α-fenil-cumarine. Anche altre sostanze naturali, che per decomposizione con KOH dànno acidi fenilacetici, sono probabilmente di questo tipo, per es. la Gemmateina estratta dal *Lycoperdon gemmatum* ([16]). Un altro composto che molto probabilmente è una α-fenil-cumarina, è la Irigenina a cui Laire e Tiemann ([17]) assegnarono la formula:

```
      CH3O                        O  OCH3
       |                      /   |   |
CH3O—<    >—CH2—C—CO—<    >—OH
       |                      \   |
       HO                         O
```

([10]) Per la scutellareina, alla quale Goldschmiedt (Monatsh, 31, 439 (1910) aveva attribuita la formula di isoflavonolo, dimostrai, facendone la sintesi (Questa Gazzetta, 45, (1), 69 (1915) che è un vero flavone. ([11]) Questa Gazzetta, 41 (1) 737 e 747 (1911) ([12]) Ber., 51, 821 (1918). ([13]) J. Pr. Ch. (2), 67, 342 (1903). ([14]) Rend. Accad. Lincei (6), 2 (2), 32 (1925). ([15]) Ber., 27, 409 e 1628 (1894). ([16]) *Kotake* e *Naito*, Z. Physiol. Chem., 90, 254 (1914). ([17]) Ber., 26, 2011 (1893).

mèntre la formula:

```
            OH                 OCH3
            |                   |
  CH3O—/\—CH=C—<        >—OCH3
  HO— \/—O—CO             |
                          OH
```

sarebbe più verosimile e spiegherebbe meglio tutte le sue proprietà.

Io prego di nuovo i colleghi di volermi lasciare un po' di tempo per dimostrare sperimentalmente la esattezza di quanto oggi, per il timore di vedermi preceduto, sono costretto a pubblicare come un programma dei lavori che sto facendo.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università. Novembre 1925.

TARUGI N. — Osservazioni intorno ai ferro e ferricianuri.

Una recente pubblicazione di O. Baudisch e L. W. Bass (1) mi ha dato occasione di ritornare su la questione della costituzione dei ferro e ferricianuri, questione da me trattata molti anni addietro (2). Come io ebbi ad accennare nella mia prima memoria (3) le prime osservazioni su la scomposizione delle soluzioni di ferrocianuro alla luce si debbono al fisico vicentino Ambrosio Fusinieri nel 1838-9 (4), giacchè quelle di Schönbein rimontano al 1846.

Il Fusinieri, come è noto, con tali esperienze intendeva portare un contributo sperimentale alla sua teoria « sul repulsionismo » ma prescindendo da tali vedute teoriche, i resultati sperimentali del Fusinieri data l'autorità del nome e la sua provata abilità sperimentale sono degni di piena fiducia, e credo degno di ricordo il fatto che nell'occasione del centenario della nascita di Fusinieri, celebrata a Vicenza nel 1875 vi convennero i più insigni scienziati di quei tempi, come il

(1) Be. 1922, fascic. 8 p. 2698. (2-3) IV Congresso Internazionale di Chimica Applicata, Sez. an., p. 116 (1806). (4) Su le opere di *A. Fusinieri* di G. Nardi. Atti Ac. Olimpica. Vicenza, 1875.

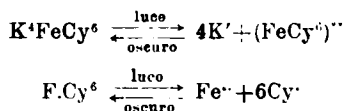
Cantoni, il Del Pozzo di Mombello ed altri e fu in tale cerimonia rivendicata al Fusinieri dal Prof. Nardi, la priorità di molte vedute scientifiche attribuite a Grove e a Melsens.

L'esperienze di Fusinieri furono da me ripetute, ottenendo i noti resultati e cioè ogni qualvolta s'espone una soluzione di ferrocianuro, acidificata oon ac. cloridrico, alla luce in un matraccio chiuso contenente aria, s'ottiene sempre concordemente ai resultati di Fusinieri, la formazione d'un bleu.

Tale resultato si poteva interpretare ammettendo con Haber (5) che il ferrocianuro separi per effetto della luce e più specialmente dei raggi ultravioletti, ioni $Fe^{\cdot\cdot}$ che passino a $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ per azione dell'ossigeno; ma contro di ciò stava il fatto che se si espongono alla luce soluzioni di ferrocianuro, acidificate con ac. cloridrico, chiuse in matraccio in cui sia stato fatto il vuoto assoluto allora non si osserva più la formazione del bleu ma solo un intorbidamento bianco verdastro e resultati identici s'ottengono con soluzioni di ferrocianuro in identiche condizioni di acidità, di vuoto e di luce addizionate di qualche cm^3 di soluzione di ferricianuro (6).

Schönbein (7) esperimentando sopra soluzioni di ferrocianuro neutre in presenza d'aria e a caldo notò separazione d'ossido di ferro e sviluppo di acido cianidrico. Dopo alcuni lavori di Matusohck (8) lo studio dell'azione della luce su le soluzioni di ferrocianuro fu ripreso da Haber e Forster (9), e secondo questi autori, che hanno sperimentato sempre in mezzo alcalino, avverrebbe la seguente trasformazione:

$$K^4FeCy^6 \underset{\text{oscuro}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} 4K' + (FeCy^6)''''$$

$$F.Cy^6 \underset{\text{oscuro}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + 6Cy^{\cdot}$$

cioè produzione, per effetto della luce di ferroioni e retrocessione alla oscurità.

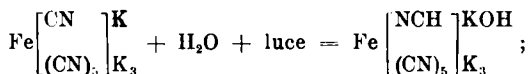
Veramente più interessanti in proposito sono l'esperienze di Baudisch e di W. Bass (10); secondo questi autori quando si espone alla luce una soluzione recentemente preparata di ferrocianuro di potassio in presenza d'aria si verifica un cambiamento di colore (11) e la solu-

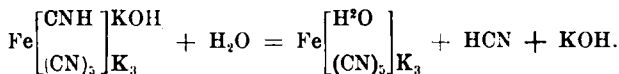
(5) *Haber*, C. Bl., p. 124 (1906). (6) *Tarugi*, loc. cit. (7) *Schönbein*, loc. cit. (8) *Matusoheck*, Ch. Z., **25**, 158. (9) Ch. Z., **29**, 652. (10) Loc. cit. (11) Questo cambiamento di colore s'osserva più evidentemente esponendo alla luce il ferrocianuro solido finamente polverizzato.

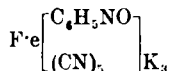
zione acquista caratteri ossidativi e tale comportamento sarebbe stato osservato anche nel caso d'esposizione alla luce di soluzioni di ferrocianuro di potassio private di aria; questo cambiamento di colore retrocede all'oscurità e insistendo con lumeggiamento per circa 20 giorni, si osserva una tenuissima separazione di piccolissimi cristalli che da gli Autori furono identificati per idrato ferroso.

Questi resultati concordano con quelli ottenuti da me esponendo alla luce soluzioni di ferrocianuro acidificate con ac. cloridrico e private completamente d'aria (cioè nessuna formazione di bleu, neppure per aggiunta alla soluzione di ferrocianuro di qualche cm^3 di soluzione di ferrocianuro) tenendo però conto del fatto che io nelle mie esperienze non ho insistito tanto lungamente col lumeggiamento, come hanno tatto i citati Autori, realizzando così la condizione necessaria perchè si manifesti una piccolissima e lenta decomposizione.

In base alla loro parte sperimentale gli Autori ritengono che la trasformazione delle soluzioni di ferrocianuro per effetto della luce sia duplice; con esclusione assoluta d'aria si riterrebbe probabile il seguente andamento:

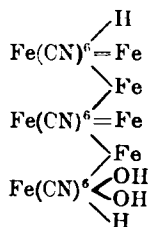
$$Fe\begin{bmatrix} CN \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} K \\ K_3 \end{matrix} + H_2O + \text{luce} = Fe\begin{bmatrix} NCH \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_3 \end{matrix} ;$$

mentre in presenza d'ossigeno s'avrebbe:

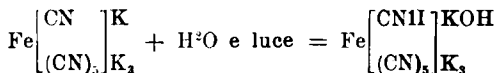
$$Fe\begin{bmatrix} CNH \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_3 \end{matrix} + H_2O = Fe\begin{bmatrix} H^2O \\ (CN)_5 \end{bmatrix}K_3 + HCN + KOH.$$

La presenza del gruppo pentacianogeno è in varii modi sperimentalmente provata come ad es. per la formazione del nitrosobenzol derivato:

$$Fe\begin{bmatrix} C_6H_5NO \\ (CN)_5 \end{bmatrix}K_3$$

Ora appunto nel mio primo lavoro « Contributo allo studio del bleu di Prussia » [12] mi permetto di asserire che per vie diverse io ero venuto ad analoghe conclusioni e sono dispiacente che di tale mia comunicazione non se ne sia stata fatta citazione; discutendo sopra la

(12) VI Congresso di Chimica Applicata. Roma, loc. cit. (1906).

formula costituzionale del ferrocianuro a pag. 118 linea 14 sostenevo l'ipotesi della presenza del gruppo pentacianogene, sia per la facile sostituzione d'un solo dei CN (come si ha quando si forma il nitroprussiato, il ferrocianuro carbonile) sia per la proprietà che ha l'acido ferrocianidrico di mettere in libertà una sola molecola d'ac. cianidrico (vedi pag. 118 linea 9). Ciò prova che nelle soluzioni di ferrocianuro acidificate con ac. cloridrico io pure avevo constatato lo sviluppo di ac. cianidrico, accenno a questo particolare per un'osservazione fattami in proposito da Porlezza [13]. Indipendentemente dallo studio dei fenomeni dati dall'azione della luce questa tendenza del ferrocianuro a formare dei derivati perossigenati come hanno ammesso Baudisch e Bass io l'avevo dedotto dall'esame analitico del bleu di Prussia, ritenendo che nella sua formazione, in una prima fase, i sali ferrici agissero sopra il ferrocianuro formando un sale di un peracido, ossia d'un acido ossiferrocianidrico precipitabile coi sali ferrici stessi. In una parola i sali ferrici avrebbero un comportamento analogo a quello descritto da Baudisch come seconda fase dell'azione della luce in presenza d'ossigeno. In seguito ad una abbondantissima parte sperimentale analitica sui bleu io ero giunto a provare l'esistenza d'un sale dell'acido ossiferrocianidrico della seguente costituzione:

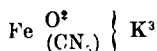
```
          /H
Fe(CN)⁶=Fe
          \
           >Fe
          /
Fe(CN)⁶=Fe
          \
           >Fe
          /OH
Fe(CN)⁶<OH
          \H
```

non molto dissimile a quello intraveduto da Baudisch e Bass per azione della luce:

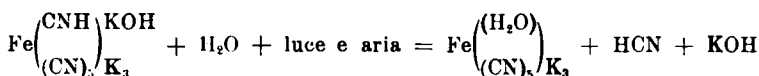
$$Fe\begin{bmatrix} CN \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} K \\ K_2 \end{matrix} + H^2O \text{ e luce } = Fe\begin{bmatrix} CNH \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_3 \end{matrix}$$

in conseguenza di ciò io ritenevo che il bleu di Prussia fosse un sale ferroso di tale acido ossiferrocianidrico; nella citata memoria io ritenevo

[13] *Porlezza*, « Osservazioni sull'impiego del ferrocianuro nell'analisi ». Annali Chim. Appl., anno VII, 13, fasc. II, 48.

pure ed anche ora sono sempre della stessa opinione che la differenzazione dei ferro dai ferricianuri non è da attribuirsi ad una diversa valenza del ferro ma all'esistenza d'un diverso complesso nel nucleo cianogeno [14].

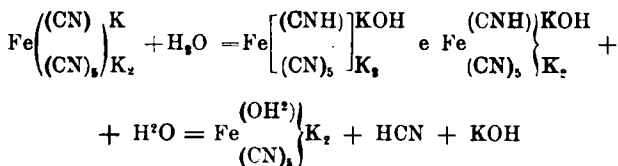
In una sua prima comunicazione [15] Baudisch aveva osservato nel prodotto di trasformazione delle soluzioni di ferrocianuro esposto alla luce e nel vuoto un forte potere ossidante che lo condusse ad ammettere la formazione d'un ferro-pentacianogeno perossidato:

$$Fe \begin{matrix} O^2 \\ (CN_5) \end{matrix} \Big\} K^3$$

Questa attività ossidativa dedotta da una serie di reazioni non venne poi dall'autore confermata nelle sue più recenti ricerche ed ammessa solamente nel prodotto di trasformazione che si ottiene alla luce in presenza d'ossigeno, in queste condizioni oltre ad aversi positiva la reazione della resina di gujaco s'ha l'ossidazione dell'anilina e dell'anello pirimidinico in metil-uracile e urea, in una parola le soluzioni di ferrocianuro possono assumere proprietà eminentemente ossidative pari a quelle del ferricianuro solo per azione della luce con l'intervento dell'aria:

$$Fe\begin{pmatrix} CNH \\ (CN)_5 \end{pmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_3 \end{matrix} + H_2O + \text{luce e aria} = Fe\begin{pmatrix} (H_2O) \\ (CN)_5 \end{pmatrix}K_3 + HCN + KOH$$

Questa trasformazione per le soluzioni di ferrocianuro si realizza o per causa di forte lumeggiamento (Baudisch) e aria o per azione di sali ferrici (Tarugi).

Per le soluzioni di ferricianuri debbono farsi analoghe considerazioni, in esse senza intervento nè di luce o di altri catalizzatori avverrebbero le seguenti trasformazioni:

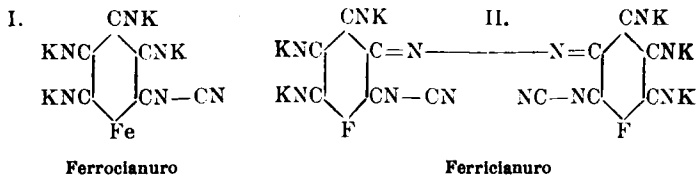
$$Fe\begin{pmatrix} (CN) \\ (CN)_5 \end{pmatrix}\begin{matrix} K \\ K_2 \end{matrix} + H_2O = Fe\begin{bmatrix} (CNH) \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_2 \end{matrix} \text{ e } Fe \begin{matrix} (CNH) \\ (CN)_5 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} KOH \\ K_2 \end{matrix} +$$

$$+ H^2O = Fe \begin{matrix} (OH^2) \\ (CN)_5 \end{matrix}\Big\} K_2 + HCN + KOH$$

([14]) Be., 54, 413 (1921). ([15]) Be., 8, 2694 (1922).

quindi le proprietà ossidanti del ferricianuro non dipenderebbero dalla presenza di Fe trivalente ma dall'ossigeno che può assumere nel modo suddetto.

Per un insieme di considerazioni in altra mia comunicazione ([16]) io avevo proposto per tali derivati ferrocianogeni le due seguenti formule costituzionali come probabile o per lo meno più corrispondente alle proprietà chimiche finora osservate:

```
I.        CNK                  CNK          II.           CNK
     KNC/    \CNK         KNC/    \C=N----------N=C/    \CNK
     KNC\    /CN-CN       KNC\    /CN-CN    NC-NC\    /CNK
          Fe                    F                     F
```

Ferrocianuro **Ferricianuro**

Anche le soluzioni di ferricianuro hanno (indicatore metilorange) un leggero grado di alcalinità; è inutile ricordare che in tale composto il ferro non è svelabile con nessuna delle proprietà nè del $Fe^{\cdot\cdot}$ nè del $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Per alcuni sali, come tartrati, citrati ecc. in cui l'$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ trovasi parzialmente mascherato, s'è ammesso l'esistenza del gruppo —Fe=O ma a proposito è interessante l'applicazione della reazione dell'alloxantina ([17]) che permette, con un'estrema sensibilità, di svelare il $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ colla apparizione di forte colorazione bleu; con tale reattivo si può quindi riconoscere il $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in mezzo alcalino. nessun derivato del $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sfugge a tale reazione, i citrati, i tartrati e tutti i sali organici del ferro danno positiva questa reazione ma i ferro e i ferricianuri fanno eccezione dandoci un'altra prova analitica dell'inesistenza del ferro ione in tali complessi.

Del resto anche i processi ossidativi realizzati dai ferricianuri hanno un carattere tutto speciale e diverso dalle ossidazioni provocate dai $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; i ferricianuri ossidano la benzidina, i sali ferrici no.

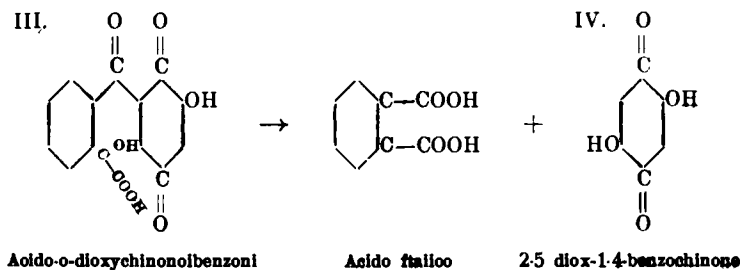
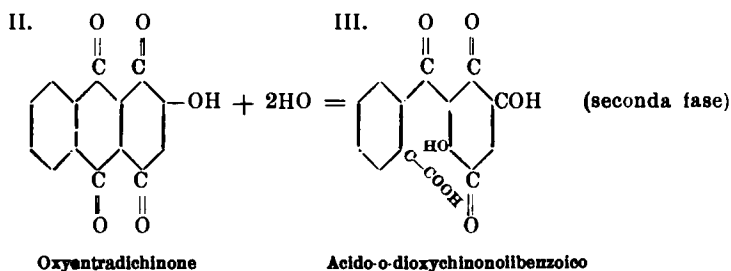
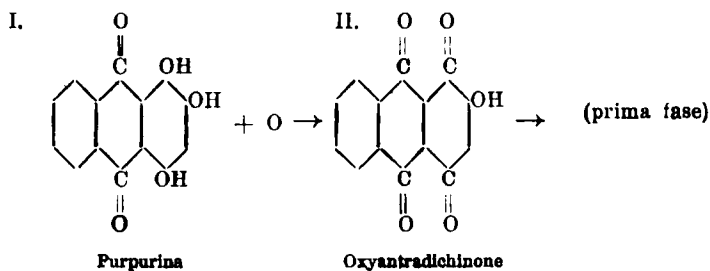
E' noto ([18]) che la purpurina in mezzo alcalino, dopo lunga esposizione all'aria subisce un processo d'ossidazione scolorandosi con formazione di acido ftalico ([19]), ora lo studio di questo processo ossidativo è stato ripreso mediante l'azione del ferricianuro in mezzo alcalino ([20])

([16]) *Tarugi*, e *Alonzo*, « Contributo allo studio dei Bleu di Prussia ». Pubblicazioni « Istituto Chimica Farmaceutica », Pisa (1907), Tip. Mariotti. ([17]) *Deniger*, Compt. r. d. scien. ac., Paris, **180**, 519. ([18]) *E. Schunck* e *Römer*. Be., **10**. 175 (1877). ([19]) Chr. *Dralle*, Be., 17, 376 (1884). ([20]) *R. Scholl* e *P. Dahll*, Be., **56**. 2549 (1923); **57**, 80 (1924).

giungendo alla formazione del 2·5-dioxy-p.benzochinone e acido ftalico; l'ossidazione procederebbe per fasi diverse:

I. Purpurina + O → II. Oxyantradichinone → (prima fase)

II. Oxyantradichinone + 2HO = III. Acido-o-dioxychinonoilbenzoico (seconda fase)

III. Acido-o-dioxychinonoibenzoni → Acido ftalico + IV. 2·5 diox-1·4-benzochinone

Con ferriciannro tale trasformazione ossidativa procede assai rapidamente e alla temperatura ambiente e vi riesce con grande facilità, seguendo il procedimento indicato da Sehöll e Dahll identificare mediante il p. d. f. e altre proprietà il 2·5 diox 1·4 benzochinone; ora in qualsiasi modo e condizione si facciano agire su la purpurina i sali ferrici non viene constatato alcun processo d'ossidazione giacchè la soluzione alcalina rimane sempre colorata non solo colla medesima

intensità ma presentando ancora un immutato comportamento spettroscopico.

Viceversa d'un certo interesse è il comportamento delle soluzioni di ferrocianuro addizionate d'una soluzione alcalina di purpurina e dopo fatto il vuoto esposte alla luce; dopo un lumeggiamento di circa 6 giorni si constata la decolorazione e nel liquido, dopo acidificazione con ac. acetico ed estrazione con etere fu possibile identificare il noto composto 2-5 diox p.benzochinone, quindi le soluzioni di ferrocianuro esposte alla luce da lato ossidativo agiscono analogamente alle soluzioni di ferricianuro; è superfluo il dire che la prova di controllo, tenuta all'oscurità è rimasta inalterata.

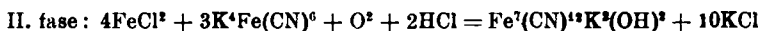
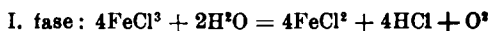
Secondo il mio primo parere lo studio dei varii sali di ferro dei due acidi ferro e ferricianidrico (o bleu) avrebbe dovuto fare un po' di luce in proposito. Analiticamente fu dimostrato ([21]) che nel bleu di Prussia trovasi 1,55 (media $^0/_0$) di ossigeno.

Composizione media del bleu di Prussia

Fe	$^0/_0$	37,340
K	»	7,656
C	»	20,985
N	»	24,480
H^2O	»	7,990
O	»	1,549
		100.000

Nella nostra prima pubblicazione relativamente al meccanismo di formazione del bleu di Prussia ammettemmo che nella prima fase i sali ferrici reagendo sul ferrocianuro vi producessero un peracido analogo a quello che Baudisch ha osservato sottoponendo le soluzioni di ferrocianuro alla luce; in conseguenza di ciò il bleu di Prussia sarebbe un sale ferroso dell'acido ossiferrocianidrico:

$$\text{I. fase: } 4FeCl^3 + 2H^2O = 4FeCl^2 + 4HCl + O^2$$

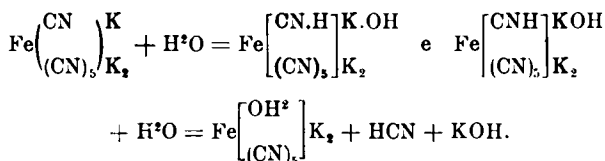
$$\text{II. fase: } 4FeCl^2 + 3K^4Fe(CN)^6 + O^2 + 2HCl = Fe^7(CN)^{18}K^2(OH)^2 + 10KCl$$

la tradizionale obiezione a questo concetto, che il bleu decomposto con alcali dà luogo a ossido ferrico e dà coll'alloxantina, in mezzo alcalino

([21]) *Tarugi*, loc. cit.

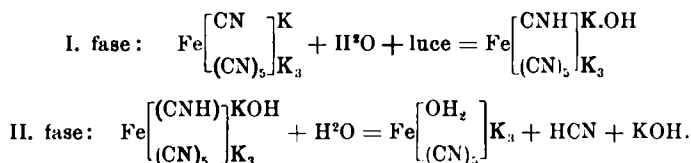
la reazione positiva del $Fe^{\cdots}$ non infirma l'ipotesi avanzata perchè date le proprietà ossidative del nucleo ossicianogeno che oggi conferma Baudisch stesso si capisce quindi l'ossidazione del $Fe^{\cdot\cdot}$.

Anche il bleu di Turnbull decomposto con alcali dà la reazione del $Fe^{\cdots}$ per quanto si ammetta un sale ferroso; anche in questo caso l'ossidazione proverrebbe, secondo me, dal nucleo ossicianogeno o, seguendo i criteri passati, dalla presenza del ferricianuro. Ammesso che il ferriciannro in soluzione subisca processo idrolitico:

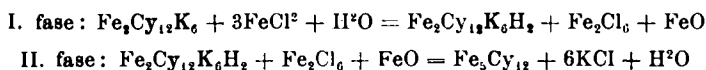
$$Fe\begin{pmatrix} CN & K \\ (CN)_5 & K_2 \end{pmatrix} + H^2O = Fe\begin{bmatrix} CN.H \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} K.OH \\ K_2 \end{matrix} \quad e \quad Fe\begin{bmatrix} CNH \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_2 \end{matrix}$$

$$+ H^2O = Fe\begin{bmatrix} OH^2 \\ (CN)_5 \end{bmatrix} K_2 + HCN + KOH.$$

processo che nelle soluzioni di ferrocianuro si realizza solo lentamente e alla luce:

$$\text{I. fase:} \quad Fe\begin{bmatrix} CN \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} K \\ K_3 \end{matrix} + H^2O + \text{luce} = Fe\begin{bmatrix} CNH \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} K.OH \\ K_3 \end{matrix}$$

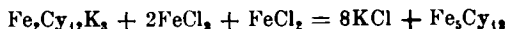
$$\text{II. fase:} \quad Fe\begin{bmatrix} (CNH) \\ (CN)_5 \end{bmatrix}\begin{matrix} KOH \\ K_3 \end{matrix} + H^2O = Fe\begin{bmatrix} OH_2 \\ (CN)_5 \end{bmatrix} K_3 + HCN + KOH.$$

anche il meccanismo di formazione del bleu di Turnbull può essere chiarito. Come è noto Schorlemmer ([22]) che fra i primi s'è occupato di tale argomento, riteneva già che il bleu di Prussia e quello di Turnbull fossero identici ammettendo che il bleu di Turnbull si producesse per una reazione perfettamente analoga, giacchè nella prima fase il ferricianuro trasformerebbe il sale ferroso in ferrico, il quale nltimo reagendo col ferrocianuro prodottosi originerebbe il bleu di Prussia secondo le seguenti trasformazioni:

$$\text{I. fase:} \quad Fe_2Cy_{12}K_6 + 3FeCl^2 + H^2O = Fe_2Cy_{12}K_6H_2 + Fe_2Cl_6 + FeO$$

$$\text{II. fase:} \quad Fe_2Cy_{12}K_6H_2 + Fe_2Cl_6 + FeO = Fe_5Cy_{12} + 6KCl + H^2O$$

per cui nella preparazione pratica si formerebbe un sale ferroso della composizione accennata. Reindel ([23]) prendendo in considerazione il

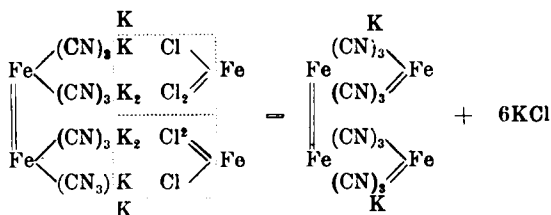
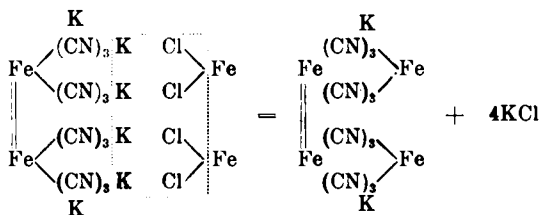
([22]) Lehrbuch der Kohlenstoffenverbindungen. ([23]) Reindel Journ. f. prackt. V. 102, p. 38.

metodo pratico di preparazione del bleu di Prussia in cui agisce tanto il sale ferrico che il ferroso:

$$Fe_2Cy_{12}K_8 + 2FeCl_3 + FeCl_2 = 8KCl + Fe_5Cy_{18}$$

ritiene quindi che la sua formazione e composizione sia identica a quella del bleu di Turnbull ammessa da Schorlemmer e Skraup [24] riprendendo in seguito tale studio conclude per ciò che riflette il prodotto solubile ottenuto tanto dal ferrocianuro col sali ferrici che quello dal ferricianuro coi sali ferrosi per un'assoluta identità:

```
         K                                K
    /(CN)3 K    Cl \                   (CN)3\
Fe<               > Fe            Fe         >Fe
||  \(CN)3 K2   Cl2//             ||  (CN)3//
||                          =     ||                +   6KCl
||  /(CN)3 K2   Cl2\\             ||  (CN)3\
Fe<               > Fe            Fe         >Fe
    \(CN3) K    Cl /                  (CN)3//
         K                                K
```

Bleu di Prussia

```
       K                                  K
    /(CN)3 K    Cl\                    (CN)3\
Fe<              > Fe             Fe         >Fe
|   \(CN)3 K    Cl/               ||  (CN)3/
|                           =     ||                +   4KCl
|   /(CN)3 K    Cl\               ||  (CN)3\
Fe<              > Fe             Fe         >Fe
    \(CN)3 K    Cl/                   (CN)3/
       K                                  K
```

Bleu di Turnbull

Anche l'Hofmann [25] cercando di risolvere tale questione teorica, per i risultati avuti da un'estesa parte sperimentale, deduce che tanto il bleu solubile ottenuto dal ferrocianuro coi sali ferrici in difetto che quello preparato dal ferricianuro coi ferrosi sono perfettamente identici ed ambedue hanno la proprietà di *trattenere fortemente l'acqua;* e secondo il citato Autore avrebbero pure la stessa identità i bleu insolubili corrispondenti preparati coll'eccesso del sale ferrico nel caso del bleu di Prussia e con eccesso di sale ferroso in quello di Turnbull, in

(24) *Skraup,* An. Lieb. 186, p. 371. (25) *Hofmann,* Ann. Lieb., 337, 1.

ambedue i casi sarebbero diversi i prodotti secondari di decomposizione; dall'inoieme però di tutte l'esperienze dell'Hofmann e per le considerazioni diverse che su di esse si potrebbero fare, si può concludere insieme al Messner ([26]) che la questione non è ancora chiarita e tanto meno risoluta.

PARTE SPERIMENTALE.

Come sostanza in esame abbiamo preparato il prodotto di reazione di 3 molecole doppie di ferricianuro con un eccesso di solfato ferroso puro.

Il bleu formato fu raccolto, lavato fino ad eliminazione dei solfati ed essiccato infine in stufa ad acqua fino a costanza di peso.

Determinazione del ferro.

Il ferro fu determinato volumetricamente e per pesata:

I. Esp.: volumetricamente fu trovato (ferro m.) . . gr. 32,736 %
II. » : gr. 0,3095 di sost. dettero g. 0,145 di Fe^2O^3 = » 32,787 »
Media » 32,760 »

Determinazione del potassio.

A proposito di tale determinazione abbiamo seguito il metodo indiretto ([27]), ritenuto, per le ragioni esposte nella mia prima comunicazione, il più adatto nel caso dei bleu. Si ritiene perciò inutile ripetere la descrizione della tecnica seguita:

I. Esp.: gr. 0,4040 di sost. dettero residuo solf.:
gr. 0,2196 — 0,18907 (Fe^2O^3) = gr. 0,03053 (K^2SO^4) = 3,38 % di potassio.

II. Esp.: gr. 0,5148 di sost. dettero residuo solf.:
gr. 0,2789 — 0,24092 (Fe^2O^3) = gr. 0,03798 (K^2SO^4) = 3,31 % di potassio.

III. Esp.: gr. 0,2543 di sost. dettero residuo solf.:
gr. 0,1389 — 0,11433 (Fe^2O^3) = gr. 0,01798 (K^2SO^4) = 3,59 % di potassio.

Media 3,42 % di potassio.

([26]) *Messner*, Zeit. f. an. ch., 9, 130 (1895). ([27]) *Tarugi*, loc. cit.

Determinazione del carbonio.

Gr. 0,3791 dettero gr. 0,2528 di CO^2 = C % 18,18.

Determinazione dell'azoto.

Gr. 0,3479 dettero a 0° 760 cm³ 58,81 d'azoto = N % 21,23.

Determinazione dell'acqua.

Tale determinazione, fu condotta in canna aperta con spirale di rame ossidato prendendo tutte le precauzioni necessarie per eliminare ogni causa d'errore:

I. Esp.:	gr. 0,5106 di sost.	dettero gr. 0,114	d'acqua	= 22,32 %
II. » :	» 0.2642 »	» » 0,0575	»	= 21,76 »
			Media	22,04 »

Determinazione dell'ossigeno.

Per tale determinazione fu seguito il metodo indiretto il quale, come è stato detto a proposito del bleu di Prussia, garantisce per la sua attendibilità e precisione ([28]).

La media analitica della sostanza esaminata è la seguente:

Ferro	gr.	32,76 %
Potassio	»	3,42 »
Carbonio	»	18,18 »
Azoto	»	21,23 »
Acqua	»	22,04 »
		97,63

Per completare la percentuale mancano gr. 2,37 cifra che rappresenta la quantità d'ossigeno contenuta nel prodotto e di cui s'è avuto il controllo per altra via, difatti quando la sostanza viene solfatata si

([28]) *Tarugi*, loc. cit.

ottiene un residuo, il quale sarà costituito da ossido di ferro e solfato potassico; essendo nota la quantità di ferro e potassio sarà facile, sottraendo il peso dell'ossigeno corrispondente all'ossido di ferro e il peso del gruppo SO^4 spettante al solfato potassico, ricavare il peso complessivo del ferro e del potassio come metalli; sottraendo questo peso calcolato da quello della sostanza primitivamente impiegata la differenza ci darà il peso complessivo del carbonio, azoto, acqua e ossigeno.

1ª Esperienza: gr. 0,4040 dettero un residuo solfatato di gr. 0,2196; in questo residuo si calcolano gr. 0,1323 di ferro e gr. 0,0123 di potassio.

Ora la sottrazione del peso appartenente al gruppo SO^4 e dell'ossigeno appartenente all'ossido ferrico dal residuo solfatato ottenuto ci permette di conoscere la perdita esatta subita dalla sostanza per arroventamento uguale al quantitativo di $CN.H^2O$ e O = gr. 64,38 %.

2ª Esperienza: gr. 0,5148 dettero residuo solfatato gr. 0,2789: gr. 0,2789 — (0,07227 oss. del ferro + 0,01483[SO^4]) = gr. 0,18198(Fe + K) da cui si deduce una perdita per arroventamento = gr. 63,16 %.

3ª Esperienza: gr. 0,2443 dettero residuo solfatato gr. 0,1339: gr. 0,1339 — (0,03449 + 0.01079) = 0,08882(Fe + K):

perdita	gr.	63,23 %
media	»	63,59 »

ma la somma della percentuale carbonio, azoto e acqua dà:

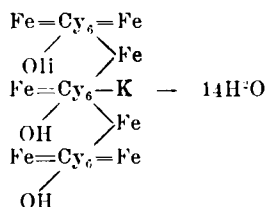
C	%	18,18
N	»	21,23
H^2O	»	22,04
		61,45

la differenza 63,59 — 61,45 ci dà la quantità d'ossigeno = 2,14 %.

L'analisi quindi dà:

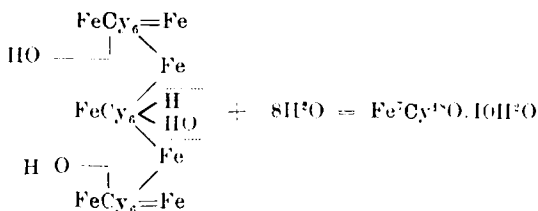
		Trovato	Calcolato per $Fe^7KCy^{18}(OH)^3.14H^2O$
Fe	%	32,76	32,67
K	»	3,42	3,29
C	»	18,18	17,97
N	»	21,23	21,04
H^2O	»	22,04	21,04
O	»	2,37 (per differenza) 2,14 (per arroventamento)	3,98

Anche da questo prodotto analogamente a quello ottenuto per azione dei sali ferrici sul ferrocianuro, non è possibile, per graduale riscaldamento, eliminare l'acqua senza decomporlo; la formula costituzionale probabile da attribuirsi a tale bleu potrebbe essere la seguente:

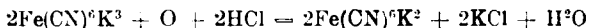
```
Fe=Cy6=Fe
  /    \
OH      >Fe
       /
Fe=Cy6-K     —   14H2O
  /    \
OH      >Fe
       /
Fe=Cy6=Fe
  /
OH
```

Se i sali ferrosi si fanno agire sul ferricianuro in soluzione acida si riesce a portare via tutto quanto il potassio e ad ottenere un prodotto della composizione che segue:

Fe	%	37,12
C	»	20,54
N	»	23,83
H^2O	»	17,04
O	»	1.51

cui può essere assegnata la formula:

```
          FeCy6=Fe
HO  ——  ——|    \
                Fe
               /
          FeCy6< H
                 HO      +   8H2O  =  Fe7Cy18O.10H2O
               \
                Fe
H  O ——|       /
          FeCy6=Fe
```

Un'altra reazione, relativamente alla formazione dei bleu, degna di studio è quella dell'acqua ossigenata su la mescolanza di ferricianuri e sali ferrici; il ritenere che il bleu che si forma in tali condizioni non sia che una semplice conseguenza della riduzione del sale ferrico non corrisponde alla parte sperimentale che evidentemente dimostra la realizzazione di più complicate trasformazioni. Anzitutto nello studio del sistema ferricianuro — acqua ossigenata occorre tener conto della concentrazione dei due componenti; per soluzioni diluite tanto neutre che leggermente acide di ferricianuro l'acqua ossigenata non ha azione

sperimentalmente apprezzabile [29]; ma le cause cambiano nel caso di soluzioni concentrate e debolmente acide e con temp. superiore ai 15° ciò che rappresentano nella maggioranza dei casi, le condizioni in cui si fa agire acqua ossigenata e sale ferrico per ottenere il noto bleu; è noto che già E. W. Davy [30], G. Städeler [31], G. Bong [32] e H. Skraup [33], avevano osservato che molti ossidanti, il cloro, l'iodio, il clorato di potassio, avevano la proprietà di trasformare il ferricianuro in superferricianuro:

$$2Fe(CN)^6K^3 + O + 2HCl = 2Fe(CN)^6K^2 + 2KCl + H^2O$$

questa trasformazione avviene anche con acqua ossigenata, lentamente alla temp. ord. rapidamente a caldo e l'equazione soprascritta è puramente teorica giacchè in pratica è accompagnata da una notevole demolizione del gruppo cianogeno, sviluppandosi ac. cianidrico e formandosi transitoriamente *acido cianico*; dal prodotto di reazione tra il ferricianuro e acqua ossigenata mediante ripetuti trattamenti con alcol a 95 con le soluzioni acquose, si è potuto isolare il superferricianuro identificato colle seguenti reazioni:

1) nessuna precipitazione coi sali di calcio, bario a stronzio;

2) l'acetato neutro di piombo non produce precipitato, ma intensa colorazione bleu;

3) l'acetato basico di piombo dà una lacca verde scura;

4) il nitrato d'argento dà precipitato a freddo, verde sporco a caldo giallo;

5) i sali di nichel e rame danno precipitato verde oliva;

6) i sali di manganese, cadmio, zinco in bleu grigiastro;

7) i sali di cobalto in rosso bruno;

8) i sali ferrici danno colorazioni rosso scuro;

9) i sali ferrosi danno il bleu;

Come io ebbi ad accennare nella mia prima comunicazione [34] il fatto sperimentale più importante riguardante la formazione del bleu dal miscuglio di ferricianuro e sale ferrico per azione dell'acqua ossigenata, è quello, operando a bassa temp. di non avvertire nessun sviluppo di gas, quindi era naturale insistere su lo studio di tale trasformazione. In un matraccio di conveniente capacità furono introdotti 15

(29) *Tarugi*, Rend. Soc. Chim. It., vol. II, fasc. 4. (30) J. prakt. Ch., **59**, 502. (31) Ann., **151**, 22. (32) Bull. soc. chim., **2**, 268 (1875). (33) Ann., **189**, 368 (1877). (34) *Tarugi*, loc. cit.

cm^3 d'una soluzione concentrata d'una miscela di allume di ferro e ferricianuro nel rapporto di gr. 6,58 di ferricianuro con gr. 4 di solfato ferrico calcolato nell'allume preso e contemporaneamente dentro il matraccio fu introdotto un tubicino di vetro contenente 5 cm^3 di acqua ossigenata a titolo noto; chiuso il matraccio veniva mediante tubo adduttare messo in comunicazione con una campanella graduata ripiena di soluzione satura di cloruro di sodio e liscivia di potassa; il matraccio veniva circondato da ghiaccio fondente e dopo essermi assicurato del raggiungimento di costanza di temperatura, resa evidente dal fatto che il liquido del tubo adduttare che pescava nella soluzione, rimaneva costante ad un dato punto, allora mediante un piccolo urto faceva cadere il tubicino contenente acqua ossigenata che veniva così in contatto col miscuglio del matraccio; dopo pochi istanti si forma tutta una melma solida bleu senza avvertire lo sviluppo di nessuna bollicina gassosa; dopo formato il bleu, lentamente sui primi, celermente poi principiò lo sviluppo gassoso che raggiunse dopo parecchie ore il volume costante riportato o 0° e 760, di cm^3 48.8; in una seconda esp. condotta in identiche condizioni s'ebbero:

		cm^3.	49
nella	3.	esp.	48
»	4.	»	50
»	5.		49
		Media	48.96

Sui bleu formati la ricerca dell'acqua ossigenata ebbe esito negativo.

Contemporaneamente 5 cm^3 dell'acqua ossigenata furono in apparecchio identico a quello con cui si sperimentava colle soluzioni di ferricianuro e sale ferrico fatti cadere sopra un eccesso di biossido di manganese; si ebbe nella:

1. Esp. cm^3 $\frac{130}{2} = 65,0$ ridotti a 0° o a 760°

2. » » $\frac{129.6}{2} = 64,8$ » » »

3. » » $\frac{130.0}{2} = 65,0$ » » »

4. » » $\frac{132.2}{2} = 66,1$ » »

Media $\frac{130.4}{2} = 65,2$ » »

Questi risultati, cioè la mancanza di sviluppo gassoso nel momento della formazione del bleu, e la diminuzione di sviluppo d'ossigeno dall'acqua ossigenata che ha agito sul miscuglio di sale ferrico e ferricianuro in confronto a quello ottenuto dalla stessa quantità d'acqua ossigenata trattata con biossido di manganese, ci confermano il fatto che nella formazione del bleu, per mezzo d'acqua ossigenata, concorre in parte per lo meno un vero processo di ossidazione con fissazione d'ossigeno, in quanto alla decomposizione dell'eccesso d'acqua ossigenata deve attribuirsi all'azione catalitica che hanno i bleu, specialmente di fresco preparati, sull'acqua ossigenata, probabilmente per causa colloidale.

Un'altra proprietà degna d'essere notata, è l'odore di cloruro di calce che ha il prodotto e che perde solamente coll'essicamento, facendo intravedere la possibilità, allo stato umido di bleu, maggiormente perossidati; difatti su d'un grammo di bleu di Berlino del commercio finamente polverizzato, furono aggiunti 5 cm^3 d'acqua ossigenata del titolo noto colla tecnica sopradescritta dopo 6 ore la decomposizione era completa e il volume gassoso fu nella:

1.	Esp.	cm^3	52.00	(0° e 760)	dopo 6 ore
2.	»	»	50.50	» »	1 giorno
3.	»	»	52.00	» »	2 »
4.	»	»	51.00	» »	10 ore
Media	»	»	51.37		

Tenuto conto del titolo dell'acqua cui si calcola uno sviluppo di ossigeno di cm^3 65.2 anche in questo caso s'è trovato un assorbimento d'ossigeno, il prodotto della reazione presentava il solito odore di cloruro di calce. Con altra serie d'esperienze si cercò di studiare la reazione anche quantitativamente; facendo agire sopra il miscuglio di gr. 2 di solfato ferrico, calcolata nella quantità d'allume, con gr. 3.29 di ferricianuro nell'apparecchio descritto con acqua ossigenata in eccesso s'è trovato un'assorbimento d'ossigeno uguale a cm^3 16.24 = gr. 0,0232; la quantità di bleu che si forma, seccata a 100° dalla reazione delle sopranotate quantità d'ingredienti è di gr. 1,45 per cui la quantità d'ossigeno assorbita sarebbe = 1,6 %. Senza entrare per adesso, in discussione se l'acqua ossigenata provochi la dissociazione del $Fe^{\cdots}$ in $Fe^{\cdot\cdot}$ è certo però che una parte dell'ossigeno di essa partecipa alla formazione del bleu, come vi partecipano altri ossidanti fatti agire su lo stesso miscuglio di sale ferrico e ferricianuro, come l'acido nitrico, l'ac. clorico, l'ozono e l'essenza vecchia di trementina, e per i quali

questa *azione dissociante del Fe··· in Fe··* non è facilmente spiegabile. Dalla miscela di sale ferrico e ferricianuro fatta nei rapporti di 3 mol. di sale ferrico per 4 mol. di ferricianuro fu fatta agire in eccesso o l'acqua ossigenata in diverse condizioni di temp. e di acidità; il bleu ottenuti furono raccolti, lavati fino ad eliminazione di solfati, quindi asciugati all'aria prima e poi nel vuoto con ac. solforico; poichè la tecnica analitica è stata quella seguita per l'analisi dei bleu precedenti, quindi mi limito adesso a riportare i dati analitici.

Bleu preparato a 0° e in soluzione neutra.

Determ. del ferro:

1. Esp. per gr. 1,0231 s'ebbe gr. 0,49 di Fe^2O^3 = 33.52 Fe %
2. » » » 1,097 » » 0,4971 » 34,04 »
Media 33,78 »

Determ. acqua:

1. Esp. per gr. 0,9770 s'ebbe gr. 0,1841 H^2O = 18,84 %
2. » » 0,4564 » » 0,0945 » 20,70 »
3. » » 0,7256 » » 0,1434 » 19,76 »
4. » » 0,9380 » » 0.1786 » 19,04 »
Media 19,58 »

Determ. carbonio:

1. Esp. per gr. 0,5852 s'ebbe gr. 0,4218 di CO^2 = 19,65 % C
2 » » 0,6044 » » 0,4220 » 19,04 » »
3. » » 0,5779 » » 0,4138 » 19,52 » »
Media 19,40 »

Determ. azoto:

1. Esp. per gr. 0,4781 = cm³ 85 a 18° e 767 = 85,47 a 0° 760 22,45 %
2. » » 0,2530 = » 45 a 9° e 764 = 44,27 » 21,97 »
Media 22,21 »

Determ. del potassio:

1. Esp. per gr. 0,726 s'ebbe gr. 0,410 res. solf. = 56,47 % = 3,67 di K
2. » » 1,0988 » » 0,624 » » 56,71 » 3,79 »
Media 56,59 » 3,73 »

quindi:

Fe	°/₀	33,78
C	»	19,40
N	»	22,21
H^2O	»	19,58
K	»	3,73
		98,78

D'altra parte se dal residuo solfato = 56,59°/₀ si toglie l'ossigeno corrispondente all'ossido di ferro e l'SO^4 appartenente al potassio s'ha un residuo °/₀ di gr. 37,51 che rappresentano ferro e potassio, la rimanente perdita di peso ottenuta nell'arroventamento sarà, senza dubbio, dovuto all'acqua, al carbonio e all'azoto, ma le determinazioni dirette danno:

C	°/₀	19,10
N	»	22,21
Acqua	»	19,58
Fe + K	»	37,51
		98,70
	O.	1,3

questa differenza di 1,3 che risulta sempre anche per vie analitiche diverse non può appartenere che all'ossigeno. Come fu detto nella formazione del bleu sul miscuglio di sale ferrico e ferricianuro per azione dell'acqua ossigenata s'ha sempre sviluppo d'acido cianidrico derivante dalla demolizione del gruppo cianogeno e formazione del pentacianogeno, al composto si può quindi assegnare la formula grezza $Fe_6(Cy)^{10}$ KO.10 $^1/_2H^2O$.

	Calcolato		Trovato
Fe	°/₀	33,73	33,78
C	»	19,27	19,40
N	»	22,48	22,21
K	»	3,91	3,73
H^2O	»	18,97	19,58
O	»	1,61	1,39

Preparazione del bleu a 0° in mezzo acido.

Determ. del ferro:

1. Esp. Sost. gr. 1,02 dettero gr. 0,465 di F_2O_3 = 31,90 di Fe %
2. » » » » » volume: 32,00 »

Media 31,95

Determ. acqua:

1. Esp. gr. 0,4342 dettero g. 0,082 d'H^2O = 18,88 %
2. » » 0,3792 » » 0,0728 » 19,19 »

Media 19,03

Determ. carbonio:

1. Esp. gr. 0,3958 dettero gr. 0,2922 di CO^2 = 20,13 di C %
2. » » 0,3210 » » 0,2392 » 20,18 »

Media 20,15

Determ. azoto:

1. Esp. gr. 0,1694 dettero cm³ 30,6 a 11° e 776 = 31,15 a 0° e 760 = 23,09 %

Determ. potassio:

1. Esp.	gr.	0,4214	dettero	gr.	0,2376	res.	solf.	56,38 % =	4,81	di K %
2. »	»	0,5022	»	»	0.2770	»	»	55,15	4,26	»
3. »	»	0,8200	»	»	0.4616	»	»	56,29	4,77	»
4. »	»	0,7597	»	»	0,4289	»	»	56,42	4,83	»
5. »	»	0,4622	»	»	0,2590	«	»	56,05	4,65	»
							Media	56,05	4,66	»

anche in questo caso togliendo dal residuo solfalato (56,05) ciò che spetta all'ossigeno del Fe^2O^3 e la quantità di SO^4 del solfato potassico abbiamo la cifra 36,61, addizionando ad essa le altre percentuali ottenute avremo:

36,61 % Fe + K
20,15 » C
23,09 » N
19,08 » H^2O

98,88
1,12 » O

in soluzione acida, pur mantenendo la temperatura a 0°, si forma un bleu sensibilmente differente, cui potrebbe assegnarsi la formula $Fe^6(Cy)^{18}KO.11H^2O$.

		Calcolato	Trovato
Fe	%	31,78	31,95
C	»	20,47	20,15
N	»	23,84	23,09
K	»	3,68	4,66
H^2O	»	18,73	19,03
O	»	1,50	1,12

Preparazione del bleu a temperatura ordinaria.

Determ. ferro:

Sost. gr. 0,9584 dettero gr. 0,4655 di Fe^2O^3 = 34,00 % Fe.

Determ. potassio:

1. gr. 0,4914	dettero res. solf.	gr. 0,267	= 53,52 %	= 2,22 % K
2. » 0,3766	»	» 0,2018	= 53,61 »	= 2,25 »
3. » 0,3772	»	» 0.2012	= 52,18 »	= 1,61 »
4. » 0,3806	»	» 0,2026	= 52,00 »	= 1,53 »
5. » 0,6028	»	» 0,3226	= 53,51 »	= 2,21 »
6. » 0,6796	»	» 0,3534	= 52,00 »	= 1,53 »
7. » 0,4760	»	» 0,2268	= 52,00 »	= 1,54 »
			Media 52,68	= 1,84

Determ. acqua:

1. Esp. sost. gr. 0,2856	dettero H^2O	gr. 0,0704	= 24,64 %
2. » » » 0,4422	» »	» 0,1100	= 24,88 »
3. » » » 0,5056	» »	» 0,1038	= 20,53 »
4. » » » 0,234	» »	» 0,0684	= 24,13 »
			Media 23,54 »

Determ. carbonio:

1. Esp. gr. 0,4987	dettero gr.	0,3391	= 18,54 % C
2. » » 0,4482	» »	0,2950	= 17,95 »
			Media 18,24 »

Determ. azoto:

Gr. 0,2216 di sostanza dettero cm^3 37 a 12,5 e 778,5 = 36,84 a 0°. 760 = 20,89 %.

Seguendo gli stessi criteri esposti per gli altri bleu abbiamo che pure il prodotto esaminato contiene gr. 1,481 d'ossigeno, di fatti gr. 35,842 (ferro + potassio ricavati dalla solfatura) addizionati a:

35,842	Fe + K
23,545	acqua %
18,240	carbonio %
20,890	azoto
98,517	
1,483	ossigeno.

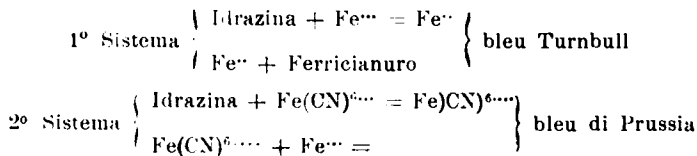
A questo bleu può essere assegnata la formula $Fe^{12}(Cy)^{30}HKO_2 . 25H^2O$.

		Calcolato	Trovato
Fe	%	34,04	34,00
C	»	18,24	18,24
N	»	21,27	20,89
K	»	1,97	1,84
H^2O	»	22,79	23,54
O	»	1,62	1,48

I dati analitici ottenuti da me si discostano alquanto da quelli ottenuti dal Hofmann ([35]) specialmente nelle percentuali dell'acqua e del potassio; nella preparazione di tali bleu in mezzo neutro, tra i prodotti secondari si avverte sempre produzione d'ac. cianidrico che aumenta colla temperatura, è ciò e in armonia colla presenza in essi di gruppi pentacianogeni.

E' noto che se al miscuglio di soluzione di ferricianuro e sale ferrico si fa agire l'idrazina si forma un bleu, il cui meccanismo di produzione non è tanto semplice poichè oltre esser regolate da uno stato di equilibrio di due sistemi riduttivi concomitanti:

1° Sistema { Idrazina + $Fe^{\cdots}$ = $Fe^{\cdot\cdot}$; $Fe^{\cdot\cdot}$ + Ferricianuro } bleu Turnbull

2° Sistema { Idrazina + $Fe(CN)^{6\cdots}$ = $Fe(CN)^{6\cdots\cdot}$; $Fe(CN)^{6\cdots\cdot}$ + $Fe^{\cdots}$ = } bleu di Prussia

([35]) *Hofmann*, loc. cit.

è sempre accompagnato da abbondante produzione di ac. cianidrico denotante formazione di nuclei pentacianogeni.

Al solito miscuglio di sale ferrico e ferricianuro alla temperatura ordinaria fu aggiunto una soluzione in eccesso di solfato di idrazina; il bleu formato fu raccolto, lavato fino ad eliminazione dei solfati quindi seccato all'aria prima, nel vuoto in presenza d'ac. solforico poi; l'analisi dette:

Ferro :

1ª. Sost.: gr. 0,4749 dettero gr. 0,2280 di Fe^2O^3 = 33,60 % Fe
2ª. » » 0,4383 » » 0,2110 » = 33,70 » »
Media 33,65

Potassio :

1ª Sost. gr. 0,2884 dettero gr. 0,1630 res. solf. 56,51 % = 3,839 % K
2ª » » 0,4570 » » 0,2584 » » 56,54 » = 3,853 » »
3ª » » 0,2700 » » 0,1554 » » 56,50 » = 3,841 » »
Media 56,516 = 3,844

Acqua :

1ª gr. 0,2272 dettero gr. 0,0404 di H^2O = 17,78 %
2ª » 0,3168 » » 0,0549 » = 17,32 »
3ª » 0,2444 » » 0,0430 » = 17,59 »
Media 17,56

Carbonio :

1ª Esp.: gr. 0,2854 dettero gr. 0,2104 di CO^2 = 20,98 % C
2ª » » 0,3550 » » 0.2629 » = 20,17 » »
Media 20,52

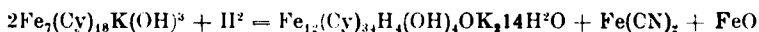
Azoto :

1ª Esperienza: gr. 0,1564 dettero cm³ 30,4 a 14° e 752 = 29,99 a 0°, 760 = 24,08 %.
2ª Esperienza: gr. 0,2010 dettero cm³ 38,5 a 14° e 754 = 38,05 a 0°, 760 = 23,77 %.
Media 23.92.

Sottraendo dalla solfatatura (56,516) la quantità d'ossigeno spettante all'ossido di ferro e la quantità di SO^4 spettante al potassio abbiamo la cifra 37,48 da cui:

37.48 = Fe + K
17,56 = H^2O
20.58 = C
23,92 = N
―――
99,54
0,46

Secondo questi dati analitici tale bleu sarebbe il risultato della parziale riduzione del bleu ottenuto dal ferricianuro e sali ferrosi descritto precedentemente difatti:

$$2Fe_7(Cy)_{18}K(OH)^3 + H^2 = Fe_{12}(Cy)_{34}H_4(OH)_4OK_2 14H^2O + Fe(CN)_2 + FeO$$

Eliminando per riscaldamento da questo bleu anche l'acqua di combinazione:

$$Fe_{12}(Cy)_{34}H_4(OH)_4OK_2.14H_2O$$

abbiamo:

$$Fe_{12}(Cy)_{34}K_2O.18H^2O$$

per il quale:

	si calcola	si trova
Fe'	% 33,38	33,65
C	» 20,57	20.58
N	» 24,00	23,92
K	» 3,92	3.84
H^2O	» 16,69	17,56
O	» 1,44	0,45

La quantità di ossigeno trovato è certamente al di sotto di quella calcolata, ma ciò dipende dalla determinazione dell'acqua che riesce sempre superiore.

Nella tavola che segue, per maggiore chiarezza, si riassumono i risultati analitici dei bleu esaminati:

	Acqua %	Ferro %	Potassio %	Carbonio %	Azoto %	Ossigeno %
Bleu N. 1 . .	7,990	37,34	7,656	20,985	24,480	1,549
» » 2 . .	22.010	32,70	3,420	18 180	21,230	2,140
» » 3 . .	19,400	33,78	3,730	19,400	22,210	1,300
» » 4 . .	19,030	31,95	4,660	20,150	23,090	1,120
» » 5 . .	23.540	34,00	1,840	18,240	20,890	1,480
» » 6 . .	17,560	33,65	3,840	20,580	23,920	0,450

Il bleu n. 1 è il bleu formato dalla reazioue di 3 mol. di ferrocianuro con 4 mol. di sale ferrico, soluzione neutra.

Il bleu n. 2 è il bleu formato dalla reazione del ferricianuro con sale ferroso in eccesso.

Il bleu n. 3 è il bleu formato dalla reazione del ferricianuro con sale ferrico e H^2O^2 a 0° e in soluzione neutra.

Il bleu n: 4 è il bleu formato dalla reazione del ferricianuro con sale ferrico e H^2O^2 a 0° in soluzione acida.

Il bleu n. 5 è il bleu formato dalla reazione del ferricianuro con sale ferrico H^2O^2 alla temperatura ambiente.

Il bleu n. 6 è il bleu formato dalla reazione del ferricianuro con sale ferrico e idrazina.

CONCLUSIONE.

Ciò che si può dedurre dai numerosissimi dati analitici, prescindendo da qualsiasi veduta teorica, è il fatto che in tutti i bleu esaminati, trovasi una percentuale d'ossigeno che non può attribuirsi ad errore analitico, essendo stata confermata per vie diverse e con procedimenti analitici di assoluta esattezza e di reciproco controllo, quindi è da ritenersi con molta probabilità che tutti i bleu sia che provengano dal ferrocianuro e sali ferrici o dal ferricianuro e sali ferrosi non siano che derivati degli acidi ipotetici di Baudisch o d'altri simili.

Pisa. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1925.

PADOA M. — Composti di transizione fra quelli di carattere salino e le leghe metalliche.

E' noto come la moderna teoria della valenza sia basata sui processi elettrochimici; si ritiene ora generalmente che nella formazione dei composti in cui gli elementi sono legati per valenze principali, abbia luogo il passaggio di uno o più elettroni dall'atomo elettropositivo a quello elettronegativo. Ne consegue la formazione di ioni, di cui l'esistenza, in un primo tempo ammessa soltanto nelle soluzioni, oggi si ammette anche nello stato cristallino dei corpi di questa specie. In appoggio di queste vedute. stanno fatti sperimentali tratti dai campi più disparati, come la conducibilità elettrolitica in corpi cristallini come AgI, Ag_2S ed altri, e gli spettri di interferenza ottenuti coi raggi X, dai quali può in certi casi dedursi il numero degli elettroni contenuto negli atomi e quindi rilevare se questi sono allo stato neutro, oppure ionizzati.

Se dai composti di questo genere, che chiameremo salini, passiamo a considerare quelli intermetallici, le cose cambiano d'aspetto. Le valenze ordinarie non servono qui a spiegare i rapporti stechiometrici e le ca-

ratteristiche delle leghe metalliche non sono quelle dei composti salini. Pertanto si è tentato di classificare tali corpi, come le amalgame, nel numero dei composti complessi ([1]). Alcuni anni or sono ([2]) ho cercato di riassumere gli argomenti in favore dell'ipotesi che i composti fra metalli si formassero per valenze secondarie ed ho anche cercato di portarvi qualche contributo sperimentale. Oggigiorno, sebbene vi sia ancora chi afferma il contrario ([3]), si ritiene generalmente che i composti intermetallici non contengano ioni ([4]).

Nella mia Nota, ora citata, posi in rilievo lo speciale carattere di alcuni elementi, come l'arsenico, l'antimonio e qualche altro, che sembrano godere il privilegio di comportarsi in modo duplice, e cioè con caratteri metallici oppure metalloidici. Ora, appunto studiando i composti fra un metallo, lo stagno, ed uno di questi elementi, l'arsenico, sono pervenuto a risultati che mi sembrano avere una portata d'indole generale Dato lo speciale carattere, che chiamerei *anfotero,* dell'arsenico, mi convinsi che gli arseniuri, se non tutti, almeno in parte, dovevano essere dei corpi intermedi fra quelli salini ed i composti intermetallici. L'aspetto ed i caratteri di certi metalli, come gli arseniuri di rame, nichel, cobalto, ferro, è quello di composti a tipo metallico; d'altra parte la loro analogia con altri minerali costituiti da solfuri metallici (basterebbe citare l'analogia e l'isomorfismo fra l'arsenopirite FeAsS e la marcasite FeS_2) faceva pensare ai tipi salini. Ma ad aumentare il dubbiosul vero carattere di questi composti bisogna riflettere che alcuni degli stessi solfuri metallici, come la pirite, la blenda, la galena, hanno aspetto e proprietà metalliche, e non senza buone ragioni il Trümpler ([5]) ammise che in composti come questi il metallo sia presente con atomi allo stato neutro: egli trovò infatti che nei solfuri CuS, PbS, impiegati come elettrodi in certe pile, si notano potenziali che verosimilmente sono da attribuire ai componenti metallici. Per contro, nessuno si sognerebbe di negare la natura salina di solfuri, come Na_2S o K_2S. Tutto ciò mi ha convinto che nei processi di combinazione chimica,

([1]) *Weinland,* Einführung in die Chemie du Komple verbindungen, 268 (1919).
([2]) Questa Gazzetta 52. 189 (1922). ([3]) *Kraus,* Centralblatt., 1, 1004; 3, 185 (1923).
([4]) Trans Farad. Soc. « The electronic theory of Valency » (1923).

Secondo G. N. Lewis, gli elettroni che si spostano nel processo di combinazione sono almeno due, cioè uno per ogni atomo. Se essi vanno ad occupare una posizione intermedia fra i due atomi, la combinazione è *non polare.* Se invece un elettrone passa nell'anello di valenza d'uno degli atomi allora si formano ioni e si ha valenza polare. Lewis ammette anche la possibilità di posizioni intermedie (v. Valence and the structure of atoms and molecules. New-York, 1923). ([5]) Z. ph. Ch, 99, 9 (1921).

come in molti altri, *natura non facit saltus*, che cioè debbano esistere molti composti di carattere intermedio, che pogsiedono ad un tempo il carattere salino e quello metallico.

Ammesso questo, ne consegue che in un solfuro o arseniuro, come quelli indicati sopra, deve esistere un equilibrio fra atomi neutri e ioni, equilibrio spostabile intanto con variazioni di temperatura.

Per trovare una conferma sperimentale a queste vedute, ho pensato alla differenza essenziale che passa fra la conducibilità elettrica nei corpi di tipo salino e quella dei composti intermetallici. Nei primi il trasporto delle cariche elettriche è affidato a ioni, ciò che fa sì che la conducibilità allo stato cristallino sia nella maggior parte dei casi piccolissima e non si renda sensibile se non quando, come avviene in certi sali d'argento. l'aumento della temperatura faccia diminuire l'attrito interno. Nei corpi di tipo metallico il trasporto della corrente è affidato, secondo le moderne vedute, agli elettroni. Con l'applicazione della teoria cinetica a questi elettroni, più o meno liberi di circolare nelle masse metalliche, si può arrivare a giustificare alcune delle leggi fondamentali, come quella di Joule e quella di Wiedemann-Franz. Sebbene gli sviluppi ulteriori della teoria elettronica incontrino gravi difficoltà, si può ancora rendersi conto della diminuzione della conducibilità metallica col crescere della temperatura, diminuzione che deve attribuirsi al minor libero percorso degli elettroni, dovuto alla crescente agitazione termica degli atomi (6).

Ciò posto, vediamo come dovrebbe variare con la temperatura la conducibilità di un corpo a tipo intermedio. Se la forma salina è una combinazione esotermica, l'abbassamento della temperatura dovrà spostare l'equilibrio in favore della sua formazione ed in tal caso dovremo osservare, col raffreddamento, un forte aumento della resistenza elettrica;

(6) Per riconoscere se questi composti contengono ioni od atomi neutri si potrebbe pensare ancora di ricorrere all'esame delle sostanze cristalline coi raggi X: in certi casi è stato possibile distinguere con tale mezzo se i reticoli cristallini siano costituiti da ioni (Debye e Scherrer, Centralblatt, 1, 323 1919), quando nel processo di combinazione due elementi, a cagione degli elettroni ceduti o acquistati, vengono a possedere lo stesso numero di elettroni (numero atomico), come Na e F, Mg ed O, K e Cl; allora le intensità degli spettri di interferenza sono uguali. mentre sarebbero diverse nel caso che i reticoli fossero costituiti da atomi neutri. Tuttavia le cose sono meno chiare di quanto si potrebbe credere perchè l'intensità degli spettri di diffrazione può variare con la temperatura, come fa notare Ott [Z. f. Physik, 22, 201 (1924)] a proposito dell'azoturo di alluminio, pel quale tali esperienze denoterebbero la esistenza di atomi neutri. Nel nostro caso risulterebbe poi difficile la scelta di composti formati da elementi che assumerebbero, nel caso di ionizzazione, uguale numero atomico.

se invece il corpo viene riscaldato, si verificherà la *dissociazione* alla forma salina e quindi aumenterà la proporzione dei componenti metallici, ed in conseguenza aumenterà la conducibilità elettrica. Continuando però ad innalzare la temperatura, la conducibilità dovrà tendere a diminuire per cagione dell'agitazione termica. Trascurando pertanto la conducibilità della forma salina, se esistesse l'equilibrio supposto, dovrebbe esistere una temperatura in cui la conducibilità raggiungerebbe un massimo (7). Queste previsioni sono state completamente confermate dall'esperienza. nel caso degli arseniuri di stagno.

(7) A dire il vero, questo modo di vedere rappresenta lo schema più semplice; in realtà le cose sono più complicate, perchè si conoscono casi [Tnbandt, Z. El., 26, 358 (1920); Tubaudt ed Eggert, Z. au. Ch., 110, 196 (1920); Tnbandt, Z. an. Ch., [15. 105 (1921)] in cui la conducibilità è di tipo misto, cioè da attribuire parte a ioni e parte ad elettroni. Così nei solfuri Cu_2S, Ag_2S. Tuttavia trattasi di conducibilità basse. inferiori sempre, secondo Hevesy [Kgr. Danske Videnskab. Selskab. Mat. fysiske Meddeleiser, 3. 12 (1921)] a 5 Ω^{-1}, e quindi per gli arseniuri credo che, di fronte a conducibilità dell'ordine di 10^4 Ω^{-1} non sia il caso di ritenere che il contributo del trasporto ionico abbia importanza.

A proposito del massimo di conducibilità, preveduto per gli arseniuri, ricorderò che Koenigsberger e Reichenheim [N. Jahrb. Min., 2, 20 (1906)], hanno trovato che alcuni corpi, presentano un massimo di conducibilità (così FeS_2 e PbS a $+20^0$). Per ispiegare questo fatto Koenigsberger [Z. f. El., 15, 97 (1909)], partiva da un punto di vista completamente diverso dal mio: egli ammetteva che la conducibilità dipendesse dal calore di ionizzazione degli atomi metallici; assumendo inoltre per la variazione della conducibilità con la temperatura l'espressione approssimata:

$$\sigma t = \sigma_0 \ (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

è ovvio che la curva della conducibilità deve avere forma parabolica e quindi presentare un massimo per βLO.

Per i corpi sopra descritti, come per certi metalloidi, il Koenigsberger avrebbe effettivamente trovato questo massimo, senonchè per la maggior parte dei metalli (basta ricordare le classiche esperienze di K. Onnes), la conducibilità non fa che diminuire, a partire dallo zero assoluto.

Nè, per quanto ne so, la teoria elettronica della conducibilità, sia sotto la forma datale da Drude, sia sotto quella di Lorenz e di I. I. Thomson, prevede l'esistenza di un massimo di conducibilità ad una data temperatura. Inoltre il Koenigsberger attribuiva ai corpi, come I sopra citati FeS_2. PbS, che conducono, almeno in gran parte, elettronicamente, la costituzione salina, mentre ammetteva che gli elettroni di valenza, siano gli stessi che conducono; finalmente egli credeva che il calore di dissociazione dell'elettrone, sia in questi corpi. intermedio fra quelli dei due componenti: ciò che è in contraddizione con le idee attuali, perchè se il corpo è salino, gli elettroni debbono essere più saldamente trattenuti in presenza degli atomi elettronegativi che non dagli atomi metallici soli.

I composti esaminati sono stati tre, corrispondenti alle composizioni As_3Sn_2, AsSn, As_2Sn_3; nel primo si rinvenne il massimo di conducibilità a +25°, nel secondo a 0°, nel terzo a −20°. Notevole è ancora che la conducibilità massima è inferiore, in tutti e tre i casi, a quella dell'arsenico, che dei due è il peggior conduttore. Quando queste leghe vengono sottoposte ad un riscaldamento prolungato al disotto del loro punto di fusione, la loro conducibilità aumenta leggermente, ma la temperatura del massimo di conducibilità non si sposta.

Ho cercato di seguire tali variazioni dello stato delle leghe con determinazioni ripetute del calore specifico 0°-100°; effettivamente si nota che il calore specifico varia e che, dopo ripetuti riscaldamenti e raffreddamenti, tende a stabilizzarsi intorno ad un valore di poco più basso di quello che si calcola secondo la regola delle mescolanze. Mi propongo di esaminare in seguito la variazione dei calori specifici con la temperatura, perchè questa potrebbe denotare gli spostamenti dello stato di equilibrio, fra la forma salina e la forma metallica.

Vi sono poi altri fatti numerosi che potrebbero trovarsi in relazione con quelli qui descritti. Ad esempio, il comportamento del selenio; se è possibile, come è stato dimostrato, l'esistenza dell'idrogeno allo stato di ione elettrolitico negativo [8] è logico ammettere, negli elementi a carattere intermedio, la uguale possibilità. Ed allora vi sarebbero nel selenio cristallino, molecole Se_2 (o più complesse) polarizzate e la loro dissociazione ionica e l'equilibrio fra la forma ionica e quella elettricamente neutra spiegherebbero le variazioni della conducibilità sotto l'azione della luce, ed altri fatti ancora. Questi modi di vedere potrebbero facilmente accordarsi con le ipotesi emesse in proposito da Amaduzzi e da Pfund [9] e così pure con le osservazioni di R. Marc [10] sugli equilibri e falsi equilibri fra la forma conduttrice e non conduttrice del selenio; e conducono ad ideare nuove esperienze, che mi propongo di realizzare in seguito.

PARTE SPERIMENTALE.

Gli arseniuri di stagno sono stati prescelti per questa ricerca perchè sono fra i più fusibili e quindi non doveva essere troppo difficile prepararne delle verghette di lunghezza sufficiente. Dalla letteratura risulta assodata l'esistenza dell'arseniuro As_3Sn_2 [11] nonchè, dall'analisi termica [12], quella dei composti AsSn e As_2Sn_3. E' stato descritto anche

(8) *Nernst.*, Z. El., **26**, 323 (1920). (9) *L. Amaduzzi*, Gli elettroni nei metalli. p. 38 (1912). (10) Z. an. Ch., **53**, 298 (1907). (11) *Descampes.* C. R., **86**, 1065. (12) *N. Parravano* e *P. De Cesaris*, Int. Z. Metallographie, **2**, 1 (1911).

un composto As_3Sn_4 ma ho creduto sufficiente prendere in esame i primi tre, i quali tutti fondono al rosso scuro, cioè intorno a 600°. Numerose prove di fusione hanno dimostrato che per ottenere leghe omogenee occorreva fondere i componenti nel vuoto, separare le porzioni non aventi aspetto omogeneo e metallico, e rifondere pure nel vuoto, dopo avere polverizzato la lega. La seconda fusione veniva fatta in un tubetto di vetro infusibile del diametro interno di circa 2 mm. Raffreddando rapidamenle la massa coll'immergere il tubetto nell'acqua, si riusciva a frantumare e poi a distaccare il vetro: si ottennero così delle verghette omogenee della lunghezza di 4 o 5 cm. Tutte queste leghe sono molto fragili e le fratture seguono di preferenza direzioni determinate che costituiscono dei piani di sfaldatura. Per avere delle verghe più resistenti si è provato anche a fare fusioni in tubetti di 3 o 4 mm. ma ne risultavano dei cilindretti cavi e non omogenei, probabilmente a causa del raffreddamento, che, per masse più spesse, non avveniva con sufficiente rapidità. La forma delle curve di fusione nel sistema As.Sn (in cui non si notano massimi decisi in corrispondenza dei composti) può render cagione di simile comportamento. Poichè la superficie esterna dei cilindretti risultava un po' irregolare per la formazione di piccole cavità, si determinò con un picnometro il volume, onde calcolare il diametro medio delle sbarre, e la densità, che risultò poco diversa da quella calcolata, con la regola delle mescolanze, dalle densità dei componenti; ciò che sta a dimostrare come l'interno delle verghette non potesse contenere vani cospicui.

Ecco i dati inerenti alle tre migliori fusioni, impiegate poi per le misure di resistenza:

	As_3Sn_2	AsSn	As_2Sn_3
Lunghezza mm.	44,6	52,1	42,0
Diametro	2,1-2,2	2,3	1,8-1,9
» calcolato	2,163	2,098	1,784
Densità calcolata	6,533	6,688	6,830
» trovata	6,224	6,603	6,574

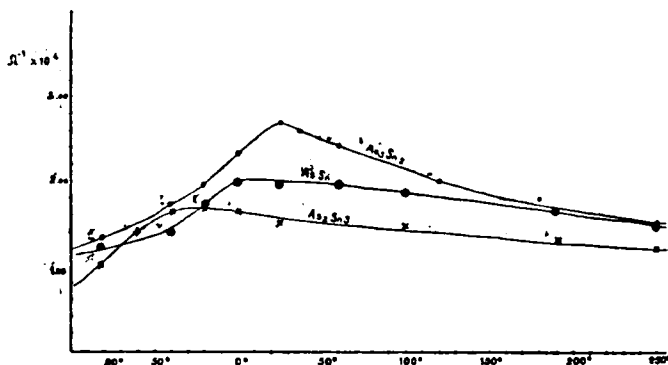
Le misure di resistenza, trattandosi di piccole resistenze, sono state eseguite col doppio ponte di Thomson, apparecchio che permette di rilevare differenze di 10^{-4} Ohm purchè naturalmente sia collegato con un galvanometro di sensibilità sufficiente. Nel nostro caso si è impiegato un galvanometro corazzato di Siemens e Halske a filamento di quarzo. Le verghette degli arseniuri venivano poste entro un tubo di vetro, alle cui estremità erano fissati due tappi metallici con fori a vite, nei quali

passavano due verghe di rame recanti ciascuna all'estremità un bottone d'argento. Avvitando opportunamente le due verghe di rame si produceva il contatto fra i bottoni d'argento e le estremità delle sbarre degli arseniuri: contatto che risultava buono anche a temperature piuttosto elevate. Tutto il dispositivo, essendosi opportunamente incurvata una delle verghe di rame, veniva introdotto in una larga provetta di vetro e questa a sua volta nelle miscele refrigeranti, oppure nell'acqua oppure in una piccola stufa elettrica, allo scopo di stabilire le diverse temperature alle quali si dovevano determinare le resistenze.

E' da notare l'inevitabile formazione di correnti termoelettriche le quali falserebbero le misure se non si avesse cura di tenere il circuito, nel quale sono inserite le sbarre, sempre chiuso sul galvanometro, per modo che l'introduzione della corrente della pila agisce agli effetti della misura di resistenza, come se questa fosse la sola corrente circolante.

Ed ora elenchiamo i risultati ottenuti colle tre sbarrette degli arseniuri, aventi le caratteristiche sopra indicate:

	Temperature	Resistenza (Ω)	Conducibilità specifica $\Omega^{-1} \times 10^4$
As_3Sn_2	−81°	0,0098	1,389
	−40°	0,0078	1,745
	−20°	0,0070	1,944
	0°	0,0057	2,388
	25°	0,0050 *	2.722
	35°	0,0052	2,617
	60°	0,0056	2,430
	120°	0.0068	2,001
	180°	0,0074	1,839
	250°	0,0086	1,582
AsSn	−81°	0,0120	1,255
	−40°	0,0106	1,422
	−20°	0,0084	1,795
	0°	0,0071 *	2,123
	25°	0,0075	2,010
	60°	0,0077	2,004
	100°	0,0078	1,933
	190°	0,0088	1,713
	250°	0,0096	1.571
As_2Sn_3	−81°	0,0144	1,166
	−60°	0,0122	1,410
	−40°	0,0102	1,648
	−20°	0,0096 *	1,751
	0°	0,0100	1,681
	25°	0,0108	1.556
	100°	0,0116	1,518
	190°	0,0125	1,345
	250°	0,0133	1,264

Le variazioni della conducibilità con la temperatura si rilevano ancora meglio dalle curve qui tracciate in base ai dati sperimentali (v. figura).

L'esame delle stesse tre verghette venne ripetuto dopo averle tenute per molte ore a 100°:

	Temperature	Resistenza Ω	Conducibilità spec. (Ω-1)
As_3Sn_2	0°	0,0055	
	25°	0,0043 *	3,166 × 10⁴
	250°	0,0066	
	400°	0,0086	
AsSn	—15°	0,0059	
	0°	0,0055 *	2,741 × 10⁴
	25°	0,0063	
	150°	0,0073	
	300°	0,0087	
	400°	0,0091	
As_2Sn_3	—15°	0,0034 *	2,001 × 10⁴
	0°	0,0086	
	25°	0,0089	
	150°	0,0099	
	300°	0,0104	
	400°	0,0126	

Come si noterà, la ricottura ha dato luogo ad un certo aumento della conducibilità, senza spostare la posizione del massimo. Ulteriori

oscillazioni di temperatura, anche forti, fra 0° e 400° non alterarono ulteriormente in modo sensibile la conducibilità.

Nella parte sperimentale di questo lavoro sono stato diligentemente coadiuvato dalla laureanda signorina Olga Cavazzuti, che ho il piacere di ringraziare.

RIASSUNTO.

1) Nella presente Nota viene discussa la costituzione dei composti fra gli elementi del tipo intermedio ed i metalli, giungendo alla conclusione che tali composti partecipano ad un tempo delle proprietà delle leghe metalliche e dei composti salini. Viene preveduta l'esistenza di equilibri fra la forma salina (ionizzata) e la forma metallica: equilibri spostabili con la temperatura, così da far prevedere l'esistenza di una temperatura, per ciascun composto, alla quale la conducibilità raggiunge un massimo.

2) Sono stati preparati gli arseniuri di stagno As_3Sn_2, $AsSn$, As_2Sn_3 fusi in forma di sbarrette, e ne è stata determinata la resistenza al passaggio della corrente. Da queste determinazioni risulta che la conducibilità per le tre sbarre presenta un massimo rispettivamente a

$$+25^{\circ},\ 0^{\circ}\ \text{e}\ -20^{\circ}.$$

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

ERRATA-CORRIGE

Pag. 754, equazione seconda invece di:

$$A = r\varphi : (r - \varphi) r = | A$$

si legga:

$$A = r\varphi : r \quad \varphi) r \quad | A$$

INDICE DEGLI AUTORI

A

B

C

L

M

N

O

P

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

Z

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1925 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telef. 96-39).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo le abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il numero del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (1897). Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volume. Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov.%: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_6$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . - The Analyst.
Ann. . . . . - Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . - Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . - Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . - Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . - Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . - Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . - Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . - Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . - Atti della Societa italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . - Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . - Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . - Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . - Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . - Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . - Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . - Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . - Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . - Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . - Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . - Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Sciences.
Elektrochem. Z. . . . . - Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . . . - Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . - Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . . . - Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. - Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . - Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . - Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . - Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . - Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . - Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . - Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . - Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . - Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . - Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . - Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . - Pharmaceutische Zeitung.
Radium. . . . . - Radium.
Rec. trav. chim. . . . . - Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . - Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . - Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . - Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . - Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . - Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . . - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . - Zeitschrift für physiologischenchemie.